

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

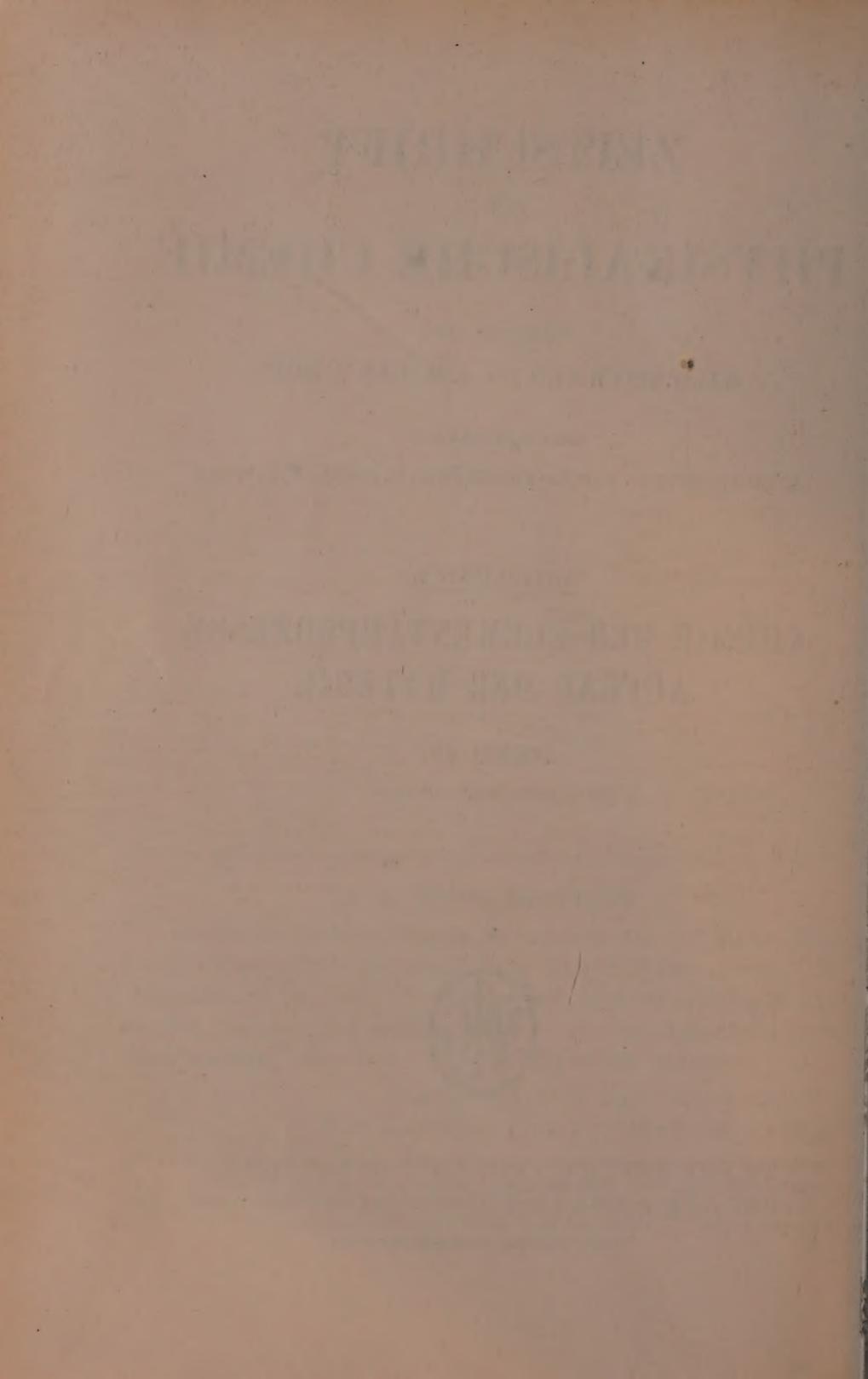
BAND 48

MIT 68 ABBILDUNGEN IM TEXT



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG·1941

PRINTED IN GERMANY



Inhalt von Band 48.

Heft 1.

Ausgegeben im November 1940.

	Seite
<i>H. Wittek</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 119: Tetrachloräthylen. (Mit 2 Abbildungen im Text)	1
<i>L. Kahovec</i> und <i>K. W. F. Kohlrausch</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 120: Rotationsisomerie X: Halogensubstituierte Butane. (Mit 1 Abbildung im Text)	7
<i>Th. Förster</i> , Quantenmechanische Rechnungen zur Theorie der organischen Farbstoffe. II. (Mit 1 Abbildung im Text)	12
<i>G. Kortüm</i> und <i>B. Finckh</i> , Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. IV. Die Lichtabsorption einfacher Stickstoff-Sauerstoff-Säuren und ihrer Salze. (Mit 7 Abbildungen im Text)	32
<i>G. Dickel</i> und <i>K. Clusius</i> , Das Trennrohr. III. Gewinnung von je 2,5 Liter der reinen Isotope ^{22}Ne und ^{20}Ne . (Mit 1 Abbildung im Text)	50
Berichtigung	62

Heft 2.

Ausgegeben im Dezember 1940.

<i>K. Bradacs</i> und <i>L. Kahovec</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 121: Butadien, homogen und in Lösung	63
<i>L. Kahovec</i> und <i>H. Waßmuth</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 122: Beiträge zur Frage der Assoziation des Formamids. (Mit 1 Abbildung im Text)	70
<i>R. Kaischew</i> , Über die elementaren Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge an Kristalloberflächen und über die Gleichgewichtsbedingungen endlicher Kristalle	82
<i>Ernst Kordes</i> , Ionenradien und periodisches System. II. Mitteilung: Berechnung der Ionenradien mit Hilfe atomphysikalischer Größen	91
<i>Helmut Rötger</i> , Berechnung der Relaxationskonstanten aus Dehnungsversuchen an Natron-Silicatgläsern nach Messungen von TAYLOR und DEAR	108
<i>Adolf Smekal</i> , Zur Mehrstufigkeit des Einfriervorganges der Silicatgläser. (Mit 2 Abbildungen im Text)	114

Heft 3.

Ausgegeben im Januar 1941.

<i>Hermann Frahm</i> , Über den osmotischen Druck. II.	119
<i>Karl Hauffe</i> , Die elektrische Leitfähigkeit der Uranoxyde	124
<i>A. van Itterbeek</i> und <i>W. Vereycken</i> , Messungen über die VAN DER WAALSSche Adsorption von Gasen (N_2 , Ar , CO , CH_4 , H_2O , D_2O usw.) an Glasplatten. (Mit 10 Abbildungen im Text)	131

<i>Conrad Weygand und Rudolf Gabler, Deutung der Klär- und Umwandlungs-</i>	
<i>punkts-Regelmäßigkeiten in homologen Reihen von kristallin-flüssigen</i>	
<i>Substanzen. 2. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten.</i>	
<i>(Mit 2 Abbildungen im Text)</i>	148
<i>J. Stauff und H.-J. Schumacher, Die photochemische durch Brom sensibilisierte</i>	
<i>Oxydation von Chloral</i>	154

Heft 4.

Ausgegeben im März 1941.

<i>K. W. F. Kohlrausch und H. Wittek, Studium zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 124:</i>	
<i>Cyclohexan und Oxalylchlorid</i>	177
<i>L. Kahovec und J. Wagner, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 125: Chlor-</i>	
<i>trifluormethan. (Mit 2 Abbildungen im Text)</i>	188
<i>R. Linke, Über die Brechungsexponenten von PF_5 und OsO_4 und die Dielektrizitäts-</i>	
<i>konstanten von OsO_4, SF_6, SeF_6 und TeF_6</i>	193
<i>Kurt Ueberreiter, Über Cellulose und ihre Derivate als Flüssigkeiten mit fixierter</i>	
<i>Struktur. (Mit 16 Abbildungen im Text)</i>	197
<i>Karl Fredenhagen, Der Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina flüssiger</i>	
<i>Stoffe auf die Dampfdruckkurven ihrer binären Gemische. Erwiderung</i>	
<i>auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Herrn HERMANN FRAHM. (Mit</i>	
<i>1 Abbildung im Text)</i>	219
<i>Ilse Lore Gauditz, Über sterische Hinderung. (Mit 1 Abbildung im Text)</i>	228

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im April 1941.

<i>Max Bodenstein, Abschlußarbeiten am Chlorknallgas. II. Die Rolle der Re-</i>	
<i>aktion $H + HCl = H_2 + Cl$. (Nach Versuchen von LUDWIG Freiherrn</i>	
<i>von Müffling, ALFRED SOMMER und SUREN KHODSCHAIAN). (Mit 2 Ab-</i>	
<i>bildungen im Text)</i>	239
<i>Max Bodenstein und Herbert F. Launer, Abschlußarbeiten am Chlorknallgas. III.</i>	
<i>Die Kettenabbrüche in sauerstoffhaltigen Gasen. (Mit 1 Abbildung im</i>	
<i>Text)</i>	268
<i>Eduard Hertel und Margot Schinzel, Über die physikalisch-chemischen Eigen-</i>	
<i>schaften der chromophoren Gruppen Azomethin ($-CH=N-$) und Azo-</i>	
<i>methinvinylen ($-CH=CH-CH=N-$). (Vollständige Analyse von</i>	
<i>Absorptionsspektren. IV.) (Mit 12 Abbildungen im Text)</i>	289
<i>J. Wagner, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 126: Kohlenoxysulfid und</i>	
<i>Cyanchlorid</i>	309
<i>J. Wagner, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 127: Stickstoffkörper XIX:</i>	
<i>Chinuclidin. (Mit 2 Abbildungen im Text)</i>	316
<i>A. Kruis, Die Umwandlungen von $H_2Se-HDSe-D_2Se$-Mischkristallen. (Mit</i>	
<i>4 Abbildungen im Text)</i>	321
<i>Autorenregister von Band 48</i>	336
<i>Sachregister zu Band 43—48</i>	338
<i>Autorenregister zu Band 43—48</i>	376

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 119: Tetrachloräthylen.

Von

H. Wittek.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 15. 9. 40.)

Es wird das RAMAN-Spektrum von $Cl_2C:CCl_2$ mit normaler und mit großer Dispersion aufgenommen und die Depolarisation der Hauptlinien gemessen. An Hand der Versuchsergebnisse und von Modellrechnungen wird die Zuordnung der im RAMAN-Effekt aktiven sechs Schwingungsformen zu den beobachteten Frequenzen durchgeführt.

Obwohl das RAMAN-Spektrum von Tetrachloräthylen $Cl_2C:CCl_2$ bereits mehrfach bearbeitet wurde, sind doch bezüglich der Zahl und Lage der Linien sowie bezüglich ihres Polarisationszustandes noch gewisse Unstimmigkeiten vorhanden, die eine erhebliche Unsicherheit für die Zuordnung zu den zu erwartenden Schwingungsformen dieses wegen seines hochsymmetrischen Baues interessanten Moleküls bedingen. Daher wurden die Beobachtungen wiederholt und Aufnahmen mit der „Normal“-Apparatur (mittlere Dispersion), mit der großen Zeiß-Apparatur (FÖRSTERLINGScher Dreiprismensatz, große Dispersion) und mit der Polarisationsapparatur durchgeführt. Über die Ergebnisse und den Versuch ihrer Deutung wird im folgenden berichtet.

Tabelle 1. Die bisher gemessenen RAMAN-Spektren von C_2Cl_4 .

	I	II	III	IV	V	VI	VII	
1	—	—	—	—	—	—	218 (00)	$\omega_2 - \omega_3$
2	234 (4)	236 (5)	239 (4)	237 (3)	237	236 (10)	235 (10)	ω_3
3	341 (1)	347 (3)	347 (2)	340 (1)	341	347 (7)	347 (4)	ω_7
4	447 (3)	445 (6)	450 (4)	452 (4)	447	448 (12)	447 (15)	ω_2
5	—	—	—	—	—	—	464 ($\frac{1}{2}$)	$2\omega_3$
6	512 (1)	509 (2)	513 (2)	517 (1)	512	511 (6)	512 (4)	I_2
7	—	—	—	—	—	578 ($\frac{1}{2}$)	574 (0)	$\omega_3 + \omega_7$
8	—	—	—	—	—	—	631 (00)	
9	—	—	—	—	—	—	726 (00)	
10	—	—	—	—	—	781 (0)	784 (00)	$\omega_2 + \omega_7$
11	—	—	—	—	—	994 (00)	1000 (00)	ω_6 ?
12	—	1020 (0)	—	—	—	1028 (1)	1025 (1)	$2I_2$
13	—	—	—	—	—	—	1441 (0?)	
14	1570 (4)	1569 (6)	1575 (5)	1571 (3)	1570	1572 (12)	1571 (10)	ω_1
15	—	—	—	—	—	1815 (1)	1819 (0)	$\omega_1 + \omega_3$
16	—	1983 ($\frac{1}{2}$)	—	—	—	1983 (2)	1998 ($\frac{1}{2}$)	$\omega_1 + \omega_2$

In Tabelle 1 sind die für C_2Cl_4 vorliegenden RAMAN-Spektren zusammengestellt; die Messungen stammen: I von PRINGSHEIM-ROSEN¹⁾, II von DADIEU-KOHLRAUSCH²⁾, III von MORRIS³⁾, IV von THATTE-SHAHANE⁴⁾, V von WU⁵⁾. Unter VI ist das aus 4 Neuaufnahmen (2 davon mit Filter, 2 ohne Filter) mit der Normalapparatur, unter VII das aus 2 Neuaufnahmen (m. F., o. F.) mit großer Dispersion abgeleitete Spektrum eingetragen. Hierzu ist zu bemerken: Die unter II/12 und II/16 angeführten Frequenzen wurden seinerzeit zwar beobachtet, jedoch nicht zugeordnet. WU (V) gibt eine zusätzliche schwache Frequenz bei 383 an, die in die Tabelle nicht aufgenommen wurde; denn von Hgc erregt fällt sie mit einer Quecksilberlinie, von Hge erregt mit der Linie Hgf -447 zusammen; eine Erregung durch Hgk findet, wie die Neuaufnahmen zeigen, trotz Überexposition nicht statt. Die Linie 383 ist daher nicht reell.

In den Spalten VI und VII ist eine größere Anzahl neuer Frequenzen angegeben, die bei stärkerer Exposition und insbesondere bei den für das Auffinden schwacher Linien günstigen Versuchsbedingungen des großen Zeiß-Spektrographen auftreten. Die Mehrzahl derselben lassen sich — unter Vorwegnahme der später zu treffenden Zuordnung — zwanglos als Ober- oder Kombinationstöne von RAMAN-aktiven Frequenzen deuten. Inwieweit die restlichen Linien als Obertöne RAMAN-inaktiver Frequenzen (etwa $631 = 2 \omega_5$, $726 = 2 \Gamma_3$, vgl. Tabelle 3) aufgefaßt werden können, bleibe unerörtert.

Tabelle 2.
Polarisationsmessungen an C_2Cl_4 .

	ω	H.	S.	WU	W_1	W_2	W_3	W_4
2	236 (10)	v	0'84	0'75 (60)	0'66 (110)	0'55 (93)	0'64 (104)	0'61 (98)
3	347 (7)	v	0'89	0'89 (15)	0'67 (38)	0'69 (23)	0'69 (31)	0'67 (26)
4	448 (12)	r	0'20	0'42 (75)	0'07 (124)	0'13 (131)	0'19 (108)	0'16 (134)
6	512 (6)	v	0'90	0'93 (15)	0'88 (23)	0'71 (16)	0'72 (17)	0'75 (20)
12	1024 (1)	—	—	—	—	0'50 (5)	p	—
14	1572 (12)	r	0'43	0'64 (60)	0'35 (100)	0'34 (100)	0'39 (100)	0'35 (100)

¹⁾ P. PRINGSHEIM und B. ROSEN, Z. Physik 50 (1928) 741. ²⁾ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien 138 (1929) 635. Mh. Chem. 55 (1930) 58. ³⁾ C. S. MORRIS, Physic. Rev. 38 (1931) 141. ⁴⁾ V. N. THATTE und S. M. SHAHANE, Indian J. Physics 6 (1931) 155. ⁵⁾ TA-YOU-WU, J. Chin. chem. Soc. 4 (1936) 402.

In Tabelle 2 sind die derzeit vorliegenden Angaben über die Polarisationsverhältnisse in C_2Cl_4 zusammengestellt. H . . . HEIDENREICH¹⁾ (Zirkularpolarisation, v . . . verkehrt, r . . . richtig), S . . . SIMONS²⁾, WU (loc. cit.), W_1 bis W_4 vier eigene Aufnahmen mit der REITZschen³⁾ Apparatur. Diese letzteren Zahlen stimmen untereinander sowohl in bezug auf die Depolarisationsfaktoren $\varrho = i(\sigma)/i(\pi)$ als auch in bezug auf die in Klammern gesetzten Intensitäten [$I = i(\pi) + i(\sigma)$; angeglichen an der Stelle $\omega = 1572$] im allgemeinen recht gut überein; nur treten für die zweifellos depolarisierte Linie 512 zu niedere ϱ -Werte auf. Die ϱ -Werte für $\omega = 347$ sind noch zu korrigieren, da $Hge-347$ zusammenfällt mit der hochpolarisierten Linie $Hgg-448$, deren Intensität rund 4 % von $Hge-448$ beträgt; zieht man diese übergelagerten Intensitäten von $i(\pi)$ und $i(\sigma)$ ab, dann erhält man im Mittel für $\omega = 347$ die korrigierten Werte $\bar{\varrho} = 0.83$ und $\bar{I} = 26$.— Aus Tabelle 2 sieht man, daß die Linie 236 im Gegensatz zum Befund von SIMONS als polarisiert zu gelten hat und daß die Angaben von WU für alle polarisierten Linien merklich zu hoch liegen:

Tabelle 3.

Die Frequenzen des Valenzkraftmodelles für $m_2C:Cm_2$.

	$m = 1$	$m = 2$	$m = 8$	$m = 15$	$m = 36$	$m = \infty$	
A_g (p , ia)	2989	2268	1854	1823	1806	1796	ω_1
	1733	1533	919	681	443	•	ω_2
	1266	943	481	352	228	•	ω_3
B_{3u} (v , a)	2958	2151	1260	1070	932	830	ω_4
	1505	1106	624	480	325	•	ω_5
B_{1g} (dp , ia)	3045	2281	1526	1394	1308	1249	ω_6
	1155	939	603	468	316	•	ω_7
B_{2u} (v , a)	3033	2250	1404	1224	1088	981	ω_8
	903	651	344	258	171	•	ω_9
A_u (v , ia)	834	590	295	215	139	•	Γ_1
B_{2g} (dp , ia)	1025	852	696	670	651	636	Γ_2
B_{1u} (v , a)	982	743	491	439	401	311	Γ_3

Für die Zwecke der Zuordnung zu den Schwingungsformen (vgl. S.R.E. Erg.-Bd., Abb. 9) dient einerseits die Kenntnis der Polarisationsverhältnisse, andererseits der Vergleich der beobachteten Spektren von Molekülen der Form $X_2C:CX_2$ mit den berechneten

¹⁾ F. HEIDENREICH, Z. Physik **97** (1935) 277. ²⁾ L. SIMONS, Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math. **6** (1932) Nr. 13. ³⁾ A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 363; **38** (1937) 275.

Spektren des Modelles $m_2C:Cm_2$. Diese Rechnung wurde für die ebenen RAMAN-aktiven Schwingungen (Klasse A_g und B_{1g}) des einfachen Valenzkraftsystems bereits von BURKARD¹⁾ durchgeführt, zur Ergänzung wurden auch die Frequenzen der ebenen ultrarot-aktiven sowie der drei nicht ebenen Schwingungen berechnet. Die verwendeten Frequenzformeln für die 9 ebenen Schwingungen findet man in S.R.E. Erg.-Bd., S. 73, Gleichung (23a) bis (23i); die der nichtebenen Formen wurden von BERNARD-MANNEBACK²⁾ übernommen; sie lauten:

$$\Gamma_1^2 \sim \frac{g_1}{m}; \quad \Gamma_2^2 \sim \frac{g_2}{m} \left[1 + 2 \frac{m}{M} \left(1 + 2 \frac{s_1}{s_2} \cos \alpha \right)^2 \right]; \quad \Gamma_3^2 \sim \frac{g_3}{m} \left(1 + \frac{2m}{M} \right).$$

Als Modellkonstanten wurden die folgenden Zahlenwerte verwendet:

$$F(C:C) = 8.94; \quad f(C.m) = 4.85; \quad D = d = 0.374; \quad d' = (1 + 2 \frac{s_1}{s_2}) d;$$

$$g_1 = 0.408; \quad g_2 = 0.375; \quad g_3 = 0.485 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}; \quad 2\alpha = 110^\circ; \quad s_1(C \cdot m) = 1.1; \quad s_2(C:C) = 1.34 \cdot 10^{-8} \text{ cm}; \quad M = 12; \quad m = 1, 2, 8, 15, 36, \infty. \quad \text{Diese Konstanten sind den Verhältnissen in Äthylen (}m=1\text{) selbst, so gut dies mit dem einfachen Valenzkraftmodell möglich ist, angepaßt. Die so errechneten Frequenzwerte sind in Tabelle 3 eingetragen.}$$

In den Abb. 1 und 2 sind die Ergebnisse der Modellberechnung und der Molekülbeobachtung, soweit sie die im RAMAN-Effekt aktiven Frequenzen betrifft, einander gegenübergestellt. Die RAMAN-Spektren

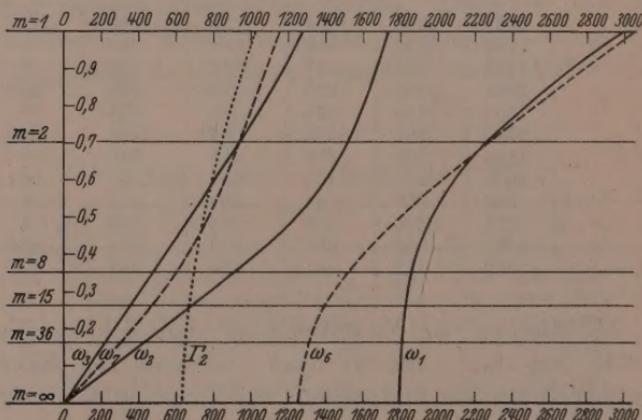


Abb. 1. Frequenzgang der RAMAN-aktiven Schwingungen des Valenzkraftmodells für $m_2C:Cm_2$ bei variablem m .

¹⁾ O. BURKARD, Proc. Indian Acad. 8 (1938) 365.

²⁾ E. BERNARD und

C. MANNEBACK, Ann. de Bruxelles 59 (1939) 113.

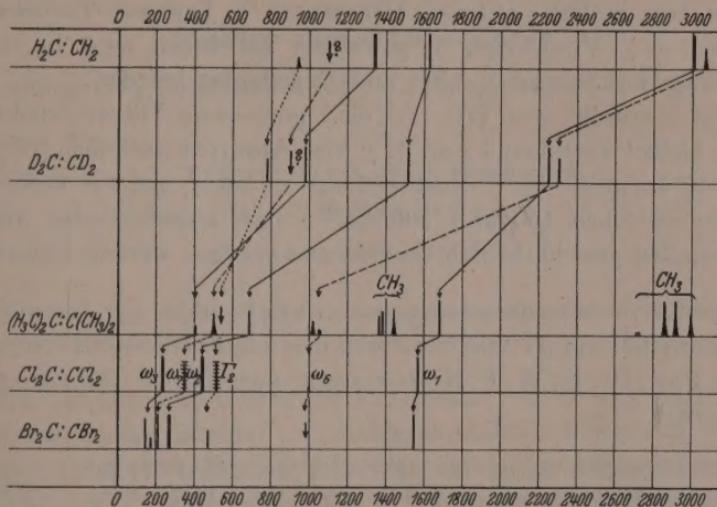


Abb. 2. Frequenzgang in den RAMAN-Spektren der Moleküle $X_2C:CX_2$ mit $X = H, D, CH_3, Cl, Br$.

für $X = H$ bzw. D stammen von GLOCKLER-RENREW¹⁾ bzw. HEMPTINNE-JUNGERS-DELFOSSÉ²⁾, das für $X = CH_3$ von PIAUX³⁾, das für $X = Br$ von PRILESKAJEVA-SYRKIN-WOLKENSTEIN⁴⁾. Schon in den beiden Äthylenen ist die Zuordnung der beiden tiefsten Frequenzen nicht ganz gesichert; eine derselben, wahrscheinlich ω_7 , wurde noch nicht beobachtet. Im Tetramethyläthylen fehlt ebenfalls eine tiefe Frequenz, vermutlich Γ_2 , dafür treten zusätzliche Linien infolge der inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen auf. In Tetrabromäthylen, für welches die russischen Autoren die Frequenzen 144 (4), 163 (0), 183 (1), 211 (6), 241 (1), 267 (10), 468 (2), 1503 (3), 1547 (6) angeben, erscheint erstens die Realität der RAMAN-Linie 144 (ein sehr häufig neben $Hg\epsilon$ auftretender Trabant unbekannten Ursprungs) nicht gesichert und überdies wurden 8 Linien beobachtet, während nur 6 erlaubt sind. Trotz der Fülle von Unsicherheiten erscheint die in Abb. 2 bzw. in Tabelle 1 getroffene Zuordnung doch wahrscheinlicher

¹⁾ G. GLOCKLER und M. M. RENREW, J. chem. Physics **6** (1938) 170, 409. ²⁾ M. DE HEMPTINNE, J. JUNGERS und J. DELFOSSÉ, J. chem. Physics **6** (1938) 319. ³⁾ L. PIAUX, Thèses. Paris 1935. ⁴⁾ E. N. PRILESKAJEVA, J. K. SYRKIN und H. W. WOLKENSTEIN, Acta physicochimica URSS. **12** (1940) 176.

als die von andern Autoren (DUCHESNE¹), LINNETT-THOMPSON²), WU (loc. cit.), VERLEYSEN³) gewählte, bei denen zwar ω_1 , ω_2 , ω_3 gleichartig, ω_6 , ω_7 und Γ_2 aber anders gedeutet wurden.

Das ebenfalls von WU (loc. cit.) gemessene Ultrarotspektrum, das im Gebiet zwischen 1 und 22 μ vier Absorptionsstellen (755, 782, 802, 912) aufweist, ist — insbesondere in bezug auf die tiefen Frequenzen zwischen 150 und 500 cm^{-1} — zu unvollständig, als daß einigermaßen gesicherte Schlüsse daraus gezogen werden könnten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für ein Forschungsstipendium zu danken, durch das mir diese unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K. W. F. KOHLRAUSCH ausgeführte Arbeit ermöglicht wurde.

¹⁾ J. DUCHESNE, Nature **139** (1937) 288, 634; **142** (1938) 256. ²⁾ J. W. LINNETT und H. W. THOMPSON, J. chem. Soc. London **1937**, 1393. ³⁾ A. VERLEYSEN, Ann. de Bruxelles **59** (1939) 267.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 120: Rotationsisomerie X: Halogensubstituierte Butane.

Von

L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 8. 10. 40.)

Es werden die RAMAN-Spektren einiger halogensubstituierter Butane mitgeteilt und die der Homologen von 1,2-Dihalogen-Äthan kurz diskutiert.

Wir berichten kurz über die Ergebnisse von RAMAN-Aufnahmen, von denen einige bereits vor mehreren Jahren gewonnen wurden. Es handelt sich um halogenierte Butane. Die Wiederholungsmessungen an *n*-Butyl-Mercaptan, -Chlorid und -Bromid wurden durchgeführt, weil uns die bisher vorliegenden Beobachtungen unvollständig erschienen. Auf die nähere Diskussion dieser Spektren verzichten wir, da uns eine eingehendere, die bereits vorliegende¹⁾ qualitative Behandlung wesentlich erweiternde Deutung nicht gelungen ist.

Die Neumessungen an den dihalogenierten Butanen (1,2-Dichlor- und Dibrom-, 2,2-Dichlor- und Dibrom, 2,3-Dichlor-*n*-butan; 1,3-Dichlor-, 1,2-Dichlor- und Dibrom-*i*-butan) sollten zur Vervollständigung der Systematik und zur Beantwortung der Frage dienen, wie sich die Spektren der bekanntlich²⁾ in zwei rotationsisomeren Formen auftretenden 1,2-Dihalogenäthane $X \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$ ändern, wenn die *H*-Atome durch Methylgruppen ersetzt werden. Zu diesem Zweck sind in Abb. 1 die Spektren einiger Homologe des 1,2-Dichlor- bzw. 1,2-Dibromäthans zusammengestellt; die Bezifferungen 1 bis 6 und 1' bis 3' beziehen sich auf die RAMAN-aktiven KettenSchwingungen der *cis*- und *trans*-Form von $X \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$ (vgl. die unten angegebene Literatur)^{1,2)}.

Bei den Bromderivaten Nr. 6 bis 10 sind die Verhältnisse übersichtlicher; offenbar ist es die größere Masse des Substituenten, die die Schwingungen der Viererkette $Br \cdot C \cdot C \cdot Br$ weniger empfindlich gegen die Methylierung macht. Aus der Lagenkonstanz der zu den

¹⁾ Vgl. z. B. K. W. F. KOHLRAUSCH und GR. PRINZ YPSILANTI, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 407. ²⁾ Vgl. z. B. K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 55.

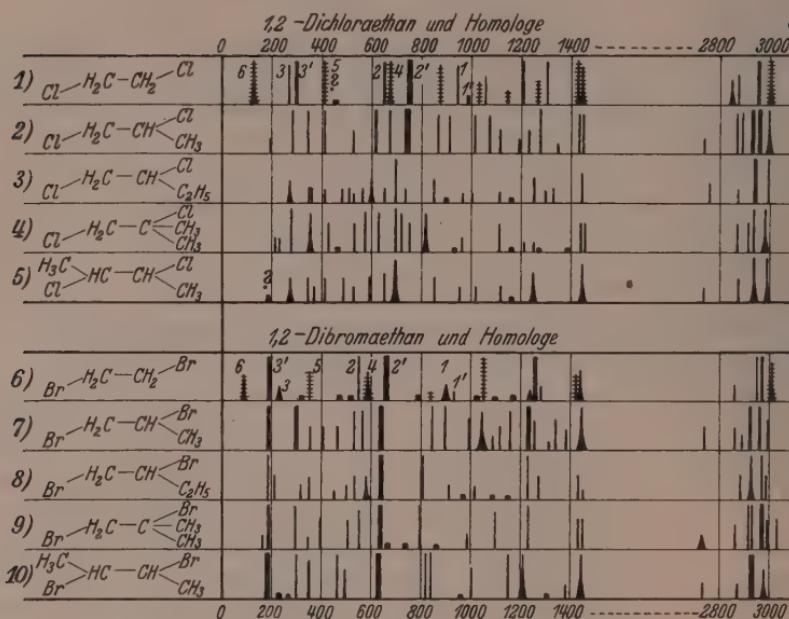


Abb. 1. RAMAN-Spektren einiger Homologe des Äthylenchlorids und -bromids.

Schwingungen 2' und 3' (Valenz- und Deformationsschwingung der $\text{C} \cdot \text{Br}$ -Bindung) gehörigen intensiven Frequenzen möchte man schließen, daß die trans-Form dieser Kette auch bei Methylierung erhalten bleibt¹⁾. Mehr aus der Abbildung abzulesen, erscheint uns gewagt.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für ein Forschungsstipendium (L. K.) zu danken.

Anhang.

1. n-Butylchlorid. $\text{H}_9\text{C}_4 \cdot \text{Cl}$ (Kahlbaum). Viermalige Fraktionierung. $\text{Kp}_{760} 78.1^\circ$ (Lit. 78.0°). Pl. 2816, 2829, 2831, m. F., $t=14, 14, 18$; Pl. 2817, 2828, 2830, $t=9$. Ugd. s., Sp. st.; unter Hinzuziehung der seinerzeit²⁾ auf Platte 368 (m. F.), 369 (o. F.) gemachten Aufnahmen leitet man aus den insgesamt acht Streuspektren mit $n=69$ Streulinien folgendes RAMAN-Spektrum ab:

¹⁾ Zu dem gleichen Schluß gelangten auf Grund von Elektronenbeugungsversuchen an racemischem und meso-2,3-Dibrombutan kürzlich auch D. P. STEVENSON und VERNER SCHOMAKER, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 3173). Vgl. dagegen H. G. TRIESCHMANN, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 283. ²⁾ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien IIa, **139** (1930) 717, Tabelle 173.

$\Delta\nu = 242 (1/2 b?) (e); 300 (4) (f, e); 332 (5) (\pm e, c); 429 (1/2) (k, e, c); 472 (3/2) (k, e, c); 653 (8) (k, i, g, f, e, c); 722 (4 b) (k, e, c); 746 (3 b) (k, e, c); 809 (4 b) (k, e, c); 873 (3) (k, e, c); 899 (2) (k, e); 928 (2) (k, e); 997 (0) (k, e); 1015 (0) (e); 1050 (3) (k, e); 1106 (2) (k, e); 1196 (0) (k, e); 1234 (1/2) (k, e); 1292 (3) (k, e); 1347 (0) (k, e); 1445 (5 b) (k, f, e); 2737 (2 b) (k); 2843 (1) (k); 2867 (8) (k, i, e); 2905 (4) (q, k, e); 2935 (4) (q, k, i, e); 2963 (6 b) (q, k, i, e); 2999 (3 b) (q, k, e).$

2. *n*-Butylmercaptan. $H_9C_4 \cdot SH$ (Fraenkel-Landau). Kp.₇₆₀ 98°7° (Lit. 98°). Bisherige Beobachtung: VENKATESWARAN¹⁾ (nur o. F.). Pl. Nr. 2842, m. F., t=14; Pl. 2843, o. F., t=9; Ugd. m. bis st., Sp. st.; n=62.

$\Delta\nu = 244 (0?) (e); 297 (2) (e); 333 (4) (k, \pm e, c); 433 (0) (k, e); 653 (6) (k, i, f, e, c); 703 (1) (k, e); 739 (2) (k, e); 831 (3) (k, e); 863 (3) (k, e); 896 (2) (k, e); 950 (1) (k, e); 1000 (0) (k, e); 1051 (4) (k, e); 1104 (3) (k, e); 1234 (1/2) (k, e); 1290 (3 b) (k, f, e); 1341 (1/2) (k, e); 1440 (6 sb) (k, f, e); 2570 (6 b) (q, p, k, i, e); 2862 (3 b) (q, k, i, e,); 2904 (3) (q, k, e); 2928 (4 b) (q, o, k, i, e); 2963 (6 b) (q, p, k, e).$

3. *n*-Butylbromid. $H_9C_4 \cdot Br$ (Kahlbaum). Fünfmalige Destillation. Kp.₇₆₀ 100 bis 100°2° (Lit. 100°). Aus den Neuaufnahmen auf Pl. 2002 und 2810 (o. F.) sowie 2005, 2008, 2809 (m. F.) und aus den Angaben von HARKINS und BOWERS²⁾ (o. F.) und Wood und COLLINS³⁾ (m. F.) wurde ein gemitteltes Streuspektrum gebildet und aus n=84 Streulinien das RAMAN-Spektrum abgeleitet; dabei bleibt nur die einmalig von Wood und COLLINS angegebene Streufrequenz 22551 (die zur Not als f-444 aufgefaßt werden könnte) unverwendet. In folgendem gibt der Index neben der Erregerlinie an, auf wievielen der herangezogenen sieben Aufnahmen (3 o. F., 4 m. F.) die Streulinie beobachtet wurde; für die relativen Intensitäten wurden der Vergleichbarkeit wegen die eigenen Schätzungen verwendet.

$\Delta\nu = 232 (3) (e_6, c_2); 276 (6) (+e_1, +e_5, f_1, e_7, c_1); 347 (1/2) (e_5, c_2); 414 (1/2) (e_5, c_2); 461 (3) (k_2, +e_1, e_7, c_3); 561 (10) (k_3, +e_3, f_5, e_7, c_5); 641 (7) (k_3, i_3, +e_4, e_7 c_5); 738 (2) (k_3, f_1, e_7, c_2); 797 (3) (k_3, e_7, c_2); 865 (3) (k_3, e_7, c_2); 895 (2) (k_3, f_1, e_7); 909 (1) (e_2); 965 (1/2) (e_2); 993 (1) (k_2, e_5); 1012 (1) (k_1, e_5); 1052 (4) (k_3, e_7); 1100 (3) (k_3, e_7); 1213 (3) (k_2, e_4); 1260 (2) (k_2, e_5); 1294 (3 b) (k_2, e_7); 1340 (0?) (e_1?); 1434 (4) (k_1, e_7); 1447 (5 b) (k_2, e_7); 2662 (1) (k_3, e_1); 2732 (2 b) (k_2, e_1); 2833 (2) (q_1, k_1?, e_1); 2872 (5 b) (k_3, e_7); 2904 (4) (q_2, k_2, i_1, e_4); 2935 (4) (q_2, k_3, i_3, e_7); 2964 (6 b) (q_3, o_1, k_3, i_3, e_7); 3006 (2) (q_2, p_2, o_2, k_2, e_4).$

4. *n*-Butyljodid. $H_9C_4 \cdot J$, vgl. KAHOVEC und WAGNER⁴⁾; eine Revision des dort mitgeteilten Streuspektrums ergab, daß außer den angegebenen RAMAN-Linien noch Andeutungen für die Frequenzen $\Delta\nu = 2733 (1/2) (k?)$ und $2816 (1) (k?)$ vorhanden sind.

5. 1,2-Dichlor-*n*-butan. $Cl \cdot H_2C \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Darstellung analog der des 2,3-Dichlor-*n*-butans (vgl. Nr. 11). Die Fraktion über 120° wurde nochmals destilliert. Kp.₇₆₀ 123 bis 126° (Lit. 124° bzw. 125°). $n_{D, 15} = 1.4472$ (Lit. $n_{D, 15} 1.4471$). Pl. 2452, m. F., t=15; Pl. 2453, o. F., t=8; im letzteren Fall überstarker Ugd. im Blau. n=44.

1) S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics 5 (1930) 219. 2) W. D. HARKINS und A. E. BOWERS, Physic. Rev. 38 (1931) 1845. 3) R. W. WOOD und G. COLLINS, Physic. Rev. 42 (1932) 386. 4) L. KAHOVEC und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 123.

$\Delta\nu = 270$ (2 b) (e); 345 (1) ($\pm e$); 360 (1) (e); 412 (1) (e); 480 (1) (e); 508 (1) (e); 525 ($1/2$) (e); 561 (1) (e); 598 (2 b) (e, c); 651 (1) (k, e, c); 695 (6) (k, e); 729 (1) (e); 845 (2) (k, e); 894 (0) (e); 960 ($1/2$) (e); 1000 ($1/2$) (e); 1113 ($1/2$) (e); 1160 (0) (k, e); 1250 (2) (k, e); 1301 ($1/2$) (k, e); 1327 (1?) (k?); 1446 (3) (k, f, e); 2758 (2) (k); 2871 (1) (p, k, e); 2937 (10) (q, p, k, e); 2994 (6) (q, p, k, e).

6. 1,2-Dibrom-*n*-butan. $Br \cdot H_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Vakuumdestillation. $Kp_{12} 55^\circ 0^\circ$; $Kp_{760} 166^\circ$ bis 167° (Lit. $165^\circ 6^\circ$ bis 166°); $n_{D,21} = 1.5135$; Pl. 2087, m. F., $t = 14$; Pl. 2088, o. F., $t = 7$; im letzteren Fall überstarker *Ugd.* im Blau; sonst *Ugd.* s., *Sp. sst.*; $n = 55$.

$\Delta\nu = 185$ (5) ($\pm e, c, +a$); 205 (2) ($\pm e$); 318 (1) (e); 349 (2) (k, e, c); 449 ($1/2$) (k, e, c); 498 (1) (k, e); 532 (2) (k, e, c); 578 (2 b) (e, c); 644 (12) (k, i, $\pm e, c$); 803 (5) (k, i, f, e, c); 911 (1) (k, e); 973 (0) (e); 1016 (1) (k, e); 1091 (0) (e); 1153 (0) (e); 1227 (5) (k, e); 1273 (2) (k, e); 1432 (2) (k, f, e); 1453 ($1/2$) (e); 2880 (2) (k, e); 2925 (5 b) (q, k, e); 2967 (6) (q, p, k, e); 2991 (2?) (k).

7. 1,2-Dichlor-*i*-butan. $Cl \cdot H_2C \cdot CCl(CH_3)_2$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation. $Kp_{724} 107$ bis 108° (Lit. $Kp_{760} 107$ bis 108° ; 108°); $n_{D,17} = 1.4373$. Pl. 2024, m. F., $t = 14$; Pl. 2015, o. F., $t = 9$. *Ugd.* m., *Sp. st.*; $n = 65$.

$\Delta\nu = 212$ (1) (e, c); 231 (1) (e); 277 (5) ($\pm e$); 356 (4 b) ($\pm e, c$); 422 (3) (k, $\pm e, c$); 465 (0) (k, e, c); 528 (3) (k, $\pm e, c$); 574 (4) (k, e, c); 623 (4) (k, e, c); 695 (5); (k, i, e); 720 (4) (k, i, e, c); 748 (3) (k, i, e, c); 816 (4 b) (k, i, e, c); 935 (0) (k, e); 958 (1) (k, e); 1110 (3) (k, e); 1157 (00) (e); 1213 ($1/2$) (k, e); 1248 ($1/2$) (k, e); 1272 (0) (e); 1390 (0) (e); 1442 (3) (k, e); 1457 (3) (k, e); 2873 (3) (k, e); 2907 (3) (q, k, e); 2936 (6) (q, k, e); 2982 (8 b) (q, o, k, e).

8. 1,2-Dibrom-*i*-butan. $Br \cdot H_2C \cdot CBr(CH_3)_2$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation im Vakuum. $Kp_{12} 41^\circ 6^\circ$ bis $42^\circ 2^\circ$; $Kp_{760} = 148^\circ$ bis 150° (Lit. 148° bis 149°); $n_{D,20} = 1.5084$; Pl. Nr. 2090, m. F., $t = 14$; Pl. 2091, o. F., engerer Spalt (0.04), $t = 20$. *Ugd.* m. bis st., *Sp. sst.*, $n = 68$.

$\Delta\nu = 150$ (1) ($\pm e$); 187 (10) (+ $k, \pm e, c, +a$); 297 (8) ($\pm k, i, f, \pm e$); 397 (3) (k, f, $\pm e, c$); 504 (3) (k, f, $\pm e, c$); 548 (4) (e, c); 639 (15) (k, i, f, $\pm e, c, +b$); 673 (0) (k, e); 737 (0) (k, e); 794 (8) (k, e, c); 864 (00) (k, e); 985 (1) (k, e); 1099 (4) (k, f, e); 1227 (5) (k, e); 1431 (3) (k, f, e); 1446 (2) (e); 2726 ($1/2$ b) (k); 2862 (2?) (k); 2916 (5) (k); 2932 (6) (q, k, i, e); 2973 (9) (q, p, k, i, e); 2992 (3?) (k); 3028 (3) (q, o, k).

9. 2,2-Dichlor-*n*-butan. $H_3C \cdot CCl_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Darstellung aus Methyläthylketon (Kahlbaum) und Phosphorpentachlorid. Das Reaktionsprodukt mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und fünfmal fraktioniert. $Kp_{760} 99^\circ 0^\circ$ bis 102° (Lit. 95° bis 97° ; 102° bis 104°); $n_{D,22} = 1.4270$ (Lit. $n_{D,7} = 1.4295$). Pl. 2445, m. F., $t = 12$; Pl. 2446, o. F., $t = 10$, wegen überstarken Untergrundes nur im Violett verwendbar. $n = 40$.

$\Delta\nu = 207$ (2) (e); 252 (2) (e); 276 (2) (e); 362 (4) (e, c); 410 (2) (k, e, c); 486 (0) (k, e); 544 (4) (k, i, e, c); 566 (4) (k, e); 642 (3) (k, e, c); 688 (3) (k, e); 793 (0) (e); 853 (2) (k, e); 977 (1) (e); 1020 ($1/2$) (e); 1088 (1) (e); 1113 (1) (e); 1167 (1) (e); 1224 (0) (e); 1272 (1) (e); 1329 (0) (e); 1380 (1) (e); 1441 (4 b) (e); 2935 (6 b) (q, o, k, e); 2986 (4 b) (q, e).

10. 2,2-Dibrom-*n*-butan. $H_3C \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Darstellung aus Methyläthylketon und Phosphorpentabromid, wie bei Nr. 9; mehrmalige Vakuumdestillation. $Kp_{10} 35^\circ$ bis 37° (Lit. $Kp_{760} 144^\circ$ bis 145°). Die Substanz verfärbt sich selbst

bei Belichtung m. F. Einmaliger Substanzwechsel bei Aufnahme P. 2490. m. F., $t=14$. *Ugd. s., Sp. m., n=22.*

$\Delta\nu = 159$ (3 b) ($\pm \epsilon$): 218 (1) (ϵ): 275 (3 b) ($\pm \epsilon$): 305 (1) (ϵ): 350 (1) (ϵ): 413 (1) (ϵ^*): 491 (2) (ϵ): 537 ($^{1/2}$) (ϵ): 589 (2) (ϵ^*): 633 (4 b) (ϵ): 763 (2) (ϵ^*): 965 (1) (ϵ): 1079 ($^{1/2}$) (ϵ^*): 1149 (1) (ϵ): 1199 ($^{1/2}$) (ϵ): 1335 (0) (ϵ): 1377 ($^{1/2}$) (ϵ): 1439 (2) (ϵ): 1717 (1) (ϵ^*): 2926 ($^{1/2}$) (ϵ).

Das Auftreten der CO -Frequenz 1717 zeigt an, daß unter Wasseraufnahme eine teilweise Rückbildung zu Methyläthylketon stattgefunden hat: daher herrscht auch bezüglich der anderen mit * bezeichneten Frequenzen Unsicherheit über ihre Zugehörigkeit zum Halogenid, da sie mit den Ketonfrequenzen 408 (3), 592 (3), 763 (7), 1088 (3) mehr oder weniger übereinstimmen.

11. 2,3-Dichlor-*n*-butan. $H_3C \cdot CHCl \cdot ClHC \cdot CH_3$. Darstellung: In Butylechlorid (Kahlbaum) wurde 1 Mol Antimonpentachlorid zutropfen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen: die Halogenprodukte wurden mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Trocknen mit $CuCl_2$ wurde das Gemisch der Halogenverbindungen fraktioniert. Zur Verwendung gelangte der bei 760 mm von 116° bis 118° siedende Anteil, der aus einem Gemisch der Mesoform (Lit. Kp.₇₆₀ 115°, $n_{D,15}=1,4445$) und der Racemform (Lit. Kp.₇₆₀ 119°, $n_{D,15}=1,4458$) bestehen sollte und die Brechung $n_{D,15}=1,4440$ aufwies. Aufnahme auf Pl. 2450. m. F., $t=14$; Pl. 2500. o. F., $t=9$; im letzteren Fall sehr starker *Ugd.* im Blau. $n=48$.

$\Delta\nu = 190$ (0): 274 (2 b) ($\pm \epsilon$): 344 (2) ($k?$, $\pm \epsilon$): 365 (1) (ϵ): 413 (2) (k , $\pm \epsilon$): 486 (2) (k , ϵ): 526 (1) (k , ϵ): 590 (2) (k , $\pm \epsilon$): 648 (3) (k , ϵ): 697 (8 b) (k , i , ϵ): 844 (2) (k , ϵ): 953 (1) (k , ϵ): 1018 (1) (k , ϵ): 1116 (1) (ϵ): 1160 (0) (k , ϵ): 1242 (3 b) (k , ϵ): 1446 (4 b) (k , j , ϵ): 2735 (1) ($k?$): 2872 (2) (k , ϵ): 2936 (10 b) (q , p , k , i , ϵ): 2991 (6 b) (q , p , k , ϵ).

12. 1,3-Dichlor-*i*-butan. $Cl \cdot H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot Cl$. Das von Fraenkel-Landau bezogene mehrfach destillierte Präparat (Kp.₇₂₁ 131° bis 132°; $n_{D,15}=1,4627$ wies im Spektrum eine kräftige $C=C$ -Frequenz bei 1637 auf: da sie auch nach Behandlung mit Br_2 ($n_{D,15}=1,4629$) mit gleicher relativer Intensität auftrat, schließen wir auf eine Verunreinigung durch $CHC: C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot Cl$. Hierauf wurde das Präparat in abs. Alkohol katalytisch hydriert (Herstellung des Pt-Katalysators nach R. WILLSTÄTTER). Nach dem Verbrauch von 6°1 H_2 (berechnet für eine Doppelbindung 6°1), wurde von Pt abfiltriert, das Halogenid mit Wasser ausgefällt und nach dem Trocknen mit $CuCl_2$ dreimal im Vakuum destilliert. Kp.₁₁ 49° bis 42° (Lit. Kp.₁₀ 45°; $n_{D,15}=1,4502$). Aufnahme auf Pl. 2540. m. F., $t=14$.

$\Delta\nu = 216 (1) (\epsilon, c)$: 235 (2) (k , c): 296 (1) (ϵ): 339 (3) ($\pm \epsilon, c$): 407 (3) ($\pm \epsilon, c$): 436 ($^{1/2}$) (ϵ): 506 (2) (ϵ, c): 567 ($^{1/2}$) (ϵ): 608 (1 b) (ϵ, c): 667 (3) (ϵ): 687 (6) (ϵ): 726 (5) (ϵ, c): 781 (0) (ϵ): 816 (2) (ϵ, c): 916 ($^{1/2}$) (ϵ): 951 ($^{1/2}$) (ϵ): 1030 ($^{1/2}$) (ϵ): 1067 (1) (ϵ): 1152 (0) (ϵ): 1212 (2) (ϵ): 1255 ($^{1/2}$) (ϵ): 1317 (1) (ϵ): 1342 ($^{1/2}$) (ϵ): 1436 (4) (ϵ): 1454 (2) (ϵ): 1634 ($^{1/2}$) (ϵ): 2895 (1) (ϵ): 2965 (3) (ϵ): 3005 (1) (ϵ).

Noch immer ist die ungesättigte Verunreinigung, wie die Frequenz 1634 ($^{1/2}$) anzeigt, spurenweise vorhanden. Doch ist nicht anzunehmen, daß das übrige Spektrum dadurch merklich gestört wird, wenngleich ihm nicht dieselbe Sicherheit wie bei einer reinen Substanz zuzubilligen ist.

**Quantenmechanische Rechnungen
zur Theorie der organischen Farbstoffe. II¹⁾.**

Von

Th. Förster.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 40.)

Die beiden in Teil I dieser Veröffentlichung¹⁾ durchgerechneten Modelle von Farbstoffionen werden unter Anwendung der quantenmechanischen Störungsrechnung erweitert. Hierbei ergibt sich unter anderem eine Regel für die Wirkung von Substitutionen an Farbstoffionen mit dreizähliger Symmetrie. Diese Substitutionsregel gestattet, die Veränderung der Lage der Absorptionsgebiete bei schrittweiser Einführung gleichartiger auxochromer Gruppen in die drei Zweige des Ions qualitativ zu übersehen. Weiterhin ergeben sich die durch Substitution auxochromer Gruppen bewirkten verschiedenartigen Absorptionsänderungen in ihrer Abhängigkeit vom Ort der Substitution, die Absorptionsänderungen durch Ringschluß sowie durch Einführung von Stickstoffatomen in die Methinkette des Ions. Die Ergebnisse, die basische Farbstoffe verschiedenster Klassen umfassen, stehen in qualitativer Übereinstimmung mit dem Beobachtungsmaterial.

1. In Teil I dieser Veröffentlichung ist gezeigt worden, wie die quantenmechanische Valenztheorie zur Erklärung einer Reihe qualitativer Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution organischer Ionen führt. Die rechnerische Behandlung ist dort für zwei stark schematisierte Modelle durchgeführt worden, die als Repräsentanten der Ionen organischer Farbsalze gelten können. Modell I ist eine ungeradzahlige konjugierte Kette von Methingruppen mit zwei gleichartigen endständigen Auxochromen. Modell II ist eine analog aufgebaute, jedoch in der Mitte verzweigte Kette mit drei ebenfalls gleichartigen endständigen Auxochromen.

Da unter den bekannten Farbstoffen nur ein einziger existiert, dessen Ionen genau einem der Modelle entsprechen, ist ein quantitativer Vergleich der Modellrechnungen mit der Erfahrung nicht möglich. Zur Erfassung weiteren Materials erscheint eine Verallgemeinerung der Modelle erwünscht. Diese soll hier im Rahmen eines Näherungsverfahrens gegeben werden, das an die — abgesehen von den prinzipiellen Vernachlässigungen der Theorie — exakte Behandlung der Modelle anschließt.

¹⁾ Vgl. hierzu I, Z. physik. Chem. (B) 47 (1940) 245.

Es sei hierzu ein System betrachtet, das aus einem dieser Modelle durch eine kleine Veränderung hervorgeht. Hierbei soll, wie zunächst angenommen werden möge, die Zahl der zu berücksichtigenden mesomeren Valenzformeln ungeändert bleiben, so daß jede Valenzformel des veränderten Systems einer solchen des ursprünglichen Systems zugeordnet werden kann. Dasselbe gilt dann auch für die Valenzfunktionen, aus welchen die Eigenfunktionen der Systeme aufgebaut sind. Die veränderten Valenzfunktionen seien wie die ursprünglichen normiert und zu einander orthogonal. Die Matrixelemente des Hamiltonoperators bezüglich der veränderten Valenzfunktionen seien

$$H'_{kl} = H_{kl} + \Delta H_{kl}.$$

Sie weichen also von denen des ursprünglichen Systems um die Größen ΔH_{kl} ab, deren Gesamtheit als Störungsmatrix bezeichnet werden möge, da die in ihr enthaltenen Veränderungen mit den Methoden der quantenmechanischen Störungsrechnung behandelt werden sollen. Nur solche Veränderungen seien zugelassen, für welche die Elemente dieser Störungsmatrix so klein sind, daß Glieder von höherer als erster Ordnung in ihnen vernachlässigt werden können. Dann erhält man nach einem allgemeinen Prinzip der Störungsrechnung die Energiewerte W'_j der stationären Zustände des neuen Systems in der Form

$$W'_j = W_j + \Delta W_j, \quad (1)$$

wo die Größen ΔW_j folgendermaßen bestimmt sind:

$$\Delta W_j = \sum_{k,l} c_{jk} c_{jl} \Delta H_{kl}. \quad (2)$$

Hierbei bedeutet wie in I c_{jk} den Koeffizienten der Valenzfunktion χ_k in der die Eigenfunktion ψ_j darstellenden Linearkombination. Gleichung (2) besagt, daß die Veränderung des Matrixelements der Valenzfunktionen χ_k und χ_l um so mehr zu einer Energieänderung des stationären Zustandes j beiträgt, je größer die Koeffizienten c_{jk} und c_{jl} ihrem absoluten Betrage nach sind. Dies ist analog der Tatsache, daß auch die Frequenz einer Eigenschwingung einer Kette gekoppelter Oszillatoren durch Veränderung der Eigenschaften eines Oszillators um so stärker geändert wird, je mehr dieser selbst an der Eigenschwingung beteiligt ist. (Vgl. den Hinweis auf diese mechanische Analogie in I, S. 257, Anm. 1.)

Neben den kleinen Änderungen ΔH_{kl} ist noch eine beliebig große Änderung aller Diagonalelemente H_{kk} um den gleichen Betrag

zulässig. Diese bewirkt nur eine belanglose Verschiebung des Nullpunktes der Energieskala.

Eine Änderung des Systems bei gleichbleibender Zahl der Valenzfunktionen ist der Ersatz einer auxochromen Gruppe $-A$ durch eine andere $-A'$. Im Rahmen der in I benutzten Näherung wird hierdurch nur der Wert des Diagonalmatrixelementes der zugehörigen $\overset{\dagger}{A}$ -Valenzfunktion geändert. (Es ist dies eine Änderung der „Energie“ des betreffenden $\overset{\dagger}{A}$ -Valenzzustandes.) Die Störungsmatrix enthält nur das Diagonalmatrixelement der zur geänderten auxochromen Gruppe gehörigen $\overset{\dagger}{A}$ -Valenzfunktion.

Eine Änderung anderer Art stellt die Substitution einer weiteren auxochromen Gruppe dar. Wenn diese an einer geeigneten Stelle des Systems geschieht, führt sie zu einer neuen $\overset{\dagger}{A}$ -Formel, in der die Ladung an der neuen auxochromen Gruppe lokalisiert ist. Durch eine derartige Änderung wird also die Zahl der Valenzfunktionen des Systems geändert. Man kann aber die Substitution einer schwachen auxochromen Gruppe in den Elektronenzuständen niedrigster Energie durch Veränderungen ΔH_{kl} in den Matrixelementen der ursprünglichen Valenzfunktionen berücksichtigen und so die Einführung der neuen Valenzfunktion wenigstens explizite umgehen. Die hierdurch entstehenden Elemente der Störungsmatrix gehören nur zu Valenzfunktionen, deren Elektronenverteilung von derjenigen der neuen Valenzfunktion wenig abweicht, in deren Valenzformeln also die Ladung in der Nähe des Substitutionsortes lokalisiert erscheint.

Mehrere solcher Veränderungen an räumlich entfernten Stellen des Systems bewirken demnach Veränderungen verschiedener Matrixelemente des Hamiltonoperators. In der Störmatrix findet daher einfache Superposition dieser Änderungen statt. In der benutzten Näherung von Gleichung (2) superponieren sich auch die Änderungen in den Energietermen.

Substitutionen, bei welchen durch sterische Wirkungen Abweichungen von der ebenen Atomanordnung des Systems erzwungen werden, sollen hier keine Berücksichtigung finden. Eine Substitution dieser Art ist z. B. bei einem Triphenylmethanfarbstoff die einer raumbeanspruchenden Gruppe in *o*-Stellung zum Zentralatom. In derart substituierten Ionen sind eine oder mehrere der Phenylgruppen zwangsläufig aus der Ebene herausgedreht. Diese veränderte Atomanordnung äußert sich in den Diagonalmatrixelementen aller Valenz-

funktionen, in denen die Bindung zwischen einer jener Phenylgruppen und dem Zentralatom als Doppelbindung fungiert. Die Veränderung betrifft somit eine große Zahl der Matrixelemente und ist durch eine entsprechende Zahl von Elementen der Störungsmatrix zu beschreiben. Bei mehreren derartigen Veränderungen im gleichen System sind die einzelnen Elemente der Störungsmatrix von allen diesen Veränderungen abhängig. Da nicht anzunehmen ist, daß diese Abhängigkeit linear ist, besteht schon in der Störungsmatrix keine ungestörte Superposition der einzelnen Veränderungen, sie ist daher auch nicht in den Energietermen zu erwarten. Derartige Veränderungen des Systems sollen, wie bereits gesagt, aus der weiteren Behandlung ausgeschlossen sein.

2. Aus Gleichung (2) sollen nunmehr einige Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden, die für beliebige dem Superpositionsprinzip genügende Veränderungen gelten. Zunächst seien aus Modell I abgeleitete Systeme betrachtet. Mit der für dieses Modell eingeführten Numerierung der Valenzfunktionen lautet Gleichung (2) folgendermaßen:

$$\Delta W_j = \sum_{k,l=-\frac{(n-1)}{2}}^{\frac{(n-1)}{2}} c_{jk} c_{jl} \Delta H_{kl}. \quad (2')$$

Betrachtet man nacheinander a) das ursprüngliche System, b) das an einem Zweig geänderte und c) das in derselben Weise an beiden Zweigen geänderte System, so entspricht dies Störmatrizen folgender Form:

- a) $\Delta H_{kl} = 0$,
- b) $\Delta H_{kl} = S_{kl}$,
- c) $\Delta H_{kl} = S_{kl} + S_{-k, -l}$. (Hier ist die Superponierbarkeit vorausgesetzt.)

Mit der Abkürzung $S_j = \sum_{k,l} c_{jk} c_{jl} S_{kl}$

ergibt sich bei Berücksichtigung der Symmetrie bzw. Antisymmetrie der Koeffizienten ($c_{jk} = \pm c_{j, -k}$)

$$\begin{array}{ll} \text{a) } \Delta W_j = 0, \\ \text{b) } \Delta W_j = S_j, \\ \text{c) } \Delta W_j = 2S_j. \end{array} \quad \left| \quad \right. \quad (3)$$

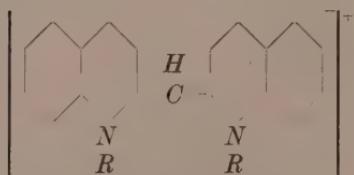
Dieses Ergebnis, nach dem die Änderungen der Energieterme im einseitig veränderten System halb so groß wie im beidseitig veränderten sind, folgt aus der angenommenen Superponierbarkeit der Ver-

änderungen. Die Energiewerte des einseitig veränderten Systems sind die arithmetischen Mittelwerte aus denen des nicht und des beidseitig veränderten Systems.

Letztere Aussage überträgt sich auch auf die durch die Eigenwertdifferenzen bestimmten Absorptionsfrequenzen: Diejenigen des einseitig veränderten Systems ergeben sich hiernach als arithmetische Mittelwerte der Absorptionsfrequenzen des nicht und des beidseitig veränderten Systems.

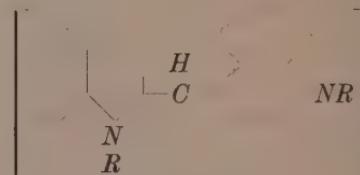
Wegen der Vernachlässigung höherer Näherungen der Störungsrechnung gilt diese Beziehung nur mit einer Unsicherheit von der Größenordnung $(\Delta\nu)^2/\nu$, wo $\Delta\nu$ die durch die Substitution bewirkte Frequenzänderung ist. Nur bei kleinen Änderungen erhält man daher genaue Aussagen.

Als Beispiel für die Anwendbarkeit dieser Beziehung sei die nachstehend angebene Reihe von Ionen betrachtet (Lösungen in Alkohol¹⁾):



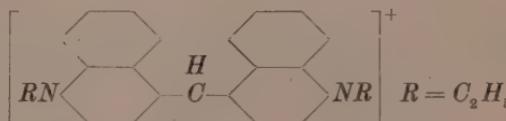
a) Pseudoisocyanin.

$$\lambda_{\max} = 5220 \text{ \AA.}$$



b) Isocyanin.

$$\lambda_{\max} = 5570 \text{ \AA.}$$



c) Cyanin.

$$\lambda_{\max} = 5930 \text{ \AA.}$$

Die Ionen dieser Reihe gehen durch gleichartige Veränderungen auseinander hervor. Dem arithmetischen Mittel der Frequenzen entspricht das harmonische Mittel der Wellenlängen $(\lambda_b = 2 \frac{\lambda_a \cdot \lambda_c}{\lambda_a + \lambda_c})$. Für das Absorptionsmaximum des Isocyanin erhält man auf diese Weise 5552 Å in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung.

¹⁾ N. I. FISHER und F. H. HAMER, Proc. Roy. Soc. London (A) 154 (1936) 703.

Für eine größere Reihe ähnlicher Farbstoffe ist von BEILENSON, FISHER und HAMER¹⁾ ein solcher Vergleich durchgeführt worden. Die Autoren finden gute Übereinstimmung bei Verwendung des arithmetischen Mittels der Wellenlängen. In der Tat ist hierbei die Übereinstimmung im Mittel besser als bei Zugrundelegung des arithmetischen Frequenzmittels. Die benutzte Störungsrechnung lässt keine der beiden Mittelbildungen vor der anderen bevorzugt erscheinen, da der Unterschied beider innerhalb des oben erwähnten Unsicherheitsbereiches liegt. Er ist nur bei größeren Absorptionsveränderungen wesentlich.

Die entsprechende Gesetzmäßigkeit für von Modell II ableitbare Systeme erscheint weniger selbstverständlich. Bei ihrer Behandlung sei — nur zur Vereinfachung der Schreibweise — die weitere Voraussetzung gemacht, daß die an einem der drei Zweige des Modells vorgenommene Änderung jeweils nur die Valenzfunktionen betrifft, deren Elektronenverteilung diesem Zweig die Ladung zuordnet. Bei Substitutionen, die keine sterischen Veränderungen bedingen, ist diese Voraussetzung stets erfüllt. Mit der speziell für Modell II gewählten Bezeichnungsweise der Valenzfunktionen²⁾ lautet Gleichung (2)

$$\Delta W_j = \sum_{l', k' > 0} c_{j k'} c_{j l'} \Delta H_{k' l'} + \sum_{l'', k'' > 0} c_{j k''} c_{j l''} \Delta H_{k'' l''} + \sum_{l''', k''' > 0} c_{j k'''} c_{j l'''} \Delta H_{k''' l'''}. \quad (2'')$$

Im folgenden sei betrachtet: a) das ursprüngliche System, b) das in einem Zweig ('), c) das in zwei Zweigen ('', '') und d) das in allen drei Zweigen jeweils in gleicher Weise geänderte System. Diesen vier Fällen entsprechen Störungsmatrizen folgender Form:

- a) $\Delta H_{k' l'} = 0, \quad \Delta H_{k'' l''} = 0, \quad \Delta H_{k''' l'''} = 0,$
- b) $\Delta H_{k' l'} = S_{kl}, \quad \Delta H_{k'' l''} = 0, \quad \Delta H_{k''' l'''} = 0,$
- c) $\Delta H_{k' l'} = 0, \quad \Delta H_{k'' l''} = S_{kl}, \quad \Delta H_{k''' l'''} = S_{kl},$
- d) $\Delta H_{k' l'} = S_{kl}, \quad \Delta H_{k'' l''} = S_{kl}, \quad \Delta H_{k''' l'''} = S_{kl}.$

Für die symmetrischen Eigenfunktionen (gerades j) ist

$$c_{j k'} = c_{j k''} = c_{j k'''} = c_{jk}.$$

Die Paare entarteter Eigenfunktionen (ungerades j) seien durch nachstehend angegebene Koeffizienten definiert:

$$c_{j k'} = 0, \quad c_{j k''} = \sqrt{\frac{3}{2}} c_{jk}, \quad c_{j k'''} = -\sqrt{\frac{3}{2}} c_{jk}$$

$$\text{und} \quad c_{j k'} = \sqrt{2} c_{jk}, \quad c_{j k''} = -\frac{1}{\sqrt{2}} c_{jk}, \quad c_{j k'''} = -\frac{1}{\sqrt{2}} c_{jk}.$$

¹⁾ B. BEILENSON, N. I. FISHER und F. M. HAMER, Proc. Roy. Soc. London **154** (1936) 703. ²⁾ Vgl. I, loc. cit., S. 263.

Die erste der angegebenen Eigenfunktionen ist bis auf einen Normierungsfaktor mit der in I, Gleichung (18) gefundenen identisch, die zweite mit der Differenz der dort in Gleichung (18'') und (18') angegebenen. (Jede Linearkombination zweier miteinander entarteter Eigenfunktionen ist bekanntlich selbst eine Eigenfunktion.) Die so gebildeten Eigenfunktionen sind der noch verbleibenden Symmetrie der Fälle b) und c) angepaßt, was für die Durchführung der Störungsrechnung nach Gleichung (2'') erforderlich ist. Die angegebenen Eigenfunktionen sind in übereinstimmender Weise normiert.

Mit der Abkürzung $S_j = \sum_{k,l} c_{jk} c_{jl} S_{kl}$

ergibt Gleichung (2'') in den Fällen a) bis d) die nachstehend angegebenen Energiewerte.

$$\begin{array}{lll} j \text{ gerade} & & j \text{ ungerade} \\ \text{a)} \Delta W_j = 0, & \overbrace{\Delta W_j = 0,} & \overbrace{\Delta W_j = 0,} \\ \text{b)} \Delta W_j = S_j, & \Delta W_j = 0, & \Delta W_j = 2S_j, \\ \text{c)} \Delta W_j = 2S_j, & \Delta W_j = S_j, & \Delta W_j = 3S_j, \\ \text{d)} \Delta W_j = 3S_j. & \Delta W_j = 3S_j, & \Delta W_j = 3S_j. \end{array} \quad (4)$$

Die Anordnung der niedrigsten Energieterme ($j=0$ und $j=1$) nach Gleichung (4) ist in Abb. 1 dargestellt.

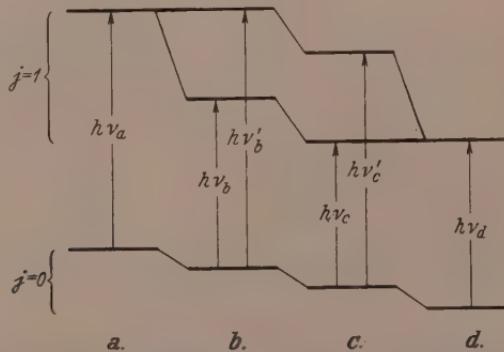


Abb. 1. Niedrigste Energieterme ($j=0$ und $j=1$) der durch Veränderung von Modell II entstehenden Systeme.

Durch Einführung der den Energiegrößen S_j entsprechenden Frequenzterme $\sigma_j = S_j/h$ ergibt sich folgende Darstellung für die durch die Termdifferenzen bestimmten Absorptionsfrequenzen $\nu_a \dots \nu_d$ der vier Systeme a) bis d):

$$\left. \begin{array}{l} \nu_b = \nu_a + \sigma_0 - 2\sigma_1, \quad \nu'_b = \nu_a + \sigma_0, \\ \nu_c = \nu_a + 2\sigma_0 - 3\sigma_1, \quad \nu'_c = \nu_a + 2\sigma_0 - \sigma_1, \\ \nu_a = \nu_a + 3\sigma_0 - 3\sigma_1. \end{array} \right\} \quad (5)$$

Die im ursprünglichen Ion (*a*) und im totalsymmetrisch veränderten Ion (*d*) zusammenfallenden Frequenzen sind in den Ionen mit gestörter Symmetrie (*b* und *c*) um den Betrag $2\sigma_1$ aufgespalten. Bei Triphenylmethanfarbstoffen mit weniger als drei Auxochromen in *p*-Stellung oder mit drei verschiedenen Auxochromen liegen diese beiden deutlich getrennten Absorptionsgebiete im Wellenlängenbereich oberhalb 3000 Å. (Unterhalb 3000 Å liegen weitere Absorptionsgebiete, die jedoch für die Farbstoffnatur nicht charakteristisch sind, da sie in ähnlicher Lage auch bei den Leukoverbindungen vorhanden sind. Es handelt sich hier um die Eigenabsorption der in den Ionen enthaltenen substituierten Phenylgruppen.)

Die Größe von S_0 und S_1 bzw. die von σ_0 und σ_1 hängt nach der Definition dieser Größen von der Natur des Systems und der Art der Veränderung ab. Für Einführung endständiger Auxochrome oder den Ersatz solcher Auxochrome durch stärkere ist allgemein $S_1 > S_0 > 0$. Diese läßt sich aus der Definition der betreffenden Größen unter Hinzuziehung der in I angegebenen Eigenfunktionen zeigen. Es folgt jedoch einfacher aus dem schon in I gefundenen Ergebnis, daß bei einer in allen drei Zweigen symmetrisch stattfindenden Veränderung dieser Art Grundzustand und Anregungszustand beide erniedrigt werden, und zwar letzterer in stärkerem Maße. Durch Vergleich mit dem für symmetrische Veränderung (Fall d) in Gleichung (4) erhaltenen Ergebnis folgt für eine Änderung der betrachteten Art $S_1 > S_0 > 0$.

Hiermit lassen sich aus Gleichung (5) die folgenden Größenbeziehungen ableiten:

$$\left. \begin{array}{ll} \nu_b < \nu_a < \nu'_b, & \lambda_b > \lambda_a > \lambda'_b, \\ \nu_c < \nu_b, \quad \nu_b < \nu'_c < \nu'_b, & \text{bzw.} \quad \lambda_c > \lambda_b, \quad \lambda_b > \lambda'_c > \lambda'_b, \\ \nu_c < \nu_d < \nu'_c & \lambda_c > \lambda_d > \lambda'_c. \end{array} \right\} \quad (6)$$

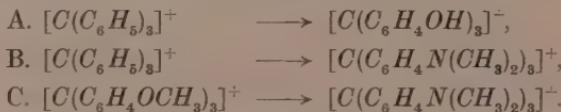
(Die λ_a, \dots sind die den Frequenzen ν_a, \dots entsprechenden Wellenlängen.) Die so erhaltene Substitutionsregel läßt sich folgendermaßen aussprechen:

Substitution einer auxochromen Gruppe an Stelle eines endständigen Wasserstoffatoms oder einer schwächeren auxochromen

Gruppe in einen der drei Zweige eines Modell II entsprechenden Ions bewirkt die Aufspaltung des längstwelligen Absorptionsgebietes in zwei getrennte Absorptionsgebiete, von denen das eine bei längeren, das andere bei kürzeren Wellen liegt. Substitution einer zweiten gleichartigen auxochromen Gruppe in entsprechender Stellung an einem anderen Zweig des Ions verschiebt diese Absorptionsgebiete beide zu längeren Wellen. Substitution einer dritten gleichartigen auxochromen Gruppe vereinigt beide wieder zu einem einzigen, zwischenliegenden Absorptionsgebiet.

Bei sinngemäßer Übertragung auf reale Farbstoffe wird diese Substitutionsregel durch zahlreiches Beobachtungsmaterial bestätigt. Z. B. ist dies für Substitution auxochromer Gruppen an Triphenylmethanfarbstoffen in *p*-Stellung zum Zentralatom der Fall. Der letzte Teil der Substitutionsregel gibt insbesondere die Erklärung für die überraschende hypsochrome Wirkung der dritten auxochromen Gruppe¹⁾. So wird beim Übergang von Malachitgrün zu Kristall-violett, von Doebners Violett zu Pararošanilin das längstwellige Absorptionsgebiet zu kürzeren Wellen verschoben, wie schon aus dem subjektiven Farbeindruck erkennbar ist. Daß dabei gleichzeitig das weniger intensive kürzerwellige Absorptionsgebiet zu beträchtlich längeren Wellen verschoben wird, ist für den subjektiven Farbeindruck ohne Bedeutung.

Auch die anderen qualitativen Aussagen der oben formulierten Substitutionsregel stimmen mit der Erfahrung überein. Um dies zu belegen, seien die Substitutionen betrachtet, welche die nachstehend angegebenen Ionen ineinander überführen.



In Reihe A und B besteht die Veränderung in der Einführung von Oxy- bzw. Dimethylaminogruppen, in Reihe C im Ersatz der Methoxy- durch Dimethylaminogruppen, also schwächerer Auxochrome durch stärkere. Die Lage der Absorptionsmaxima ist in Tabelle 1 angegeben.

¹⁾ Vgl. z. B. R. WIZINGER, Organische Farbstoffe. Berlin und Bonn 1933. S. 41.

Tabelle 1. Wellenlängen (in Å) der Absorptionsmaxima.

Reihe	A ₁ ¹⁾	A ₂ ¹⁾	B ²⁾	C ²⁾
λ_a	—	4170	4170	4800
λ_b	λ'_b	4720, 3810	4620, 4015	4800, 3300
λ_c	λ'_c	5040, 4015	4735, 4100	6070, 4300
λ_d	4820	4760	5900	5900

Die in den Ungleichungen (6) enthaltenen Aussagen der Substitutionsregel sind mit einer einzigen Ausnahme erfüllt. Bei dieser Ausnahme handelt es sich um die in Reihe A₂ nicht erfüllte Beziehung $\lambda_c > \lambda_d$. Aber auch dieser Widerspruch verschwindet bei Zugrundelegung der Schwerpunkte der Absorptionsgebiete. In Reihe A₂ ist nämlich, wie aus den vorliegenden Absorptionsmessungen³⁾ hervorgeht, das Absorptionsmaximum λ_d um etwa 150 Å gegenüber dem Schwerpunkt des Absorptionsgebietes zu längeren Wellen verschoben, während die Schwerpunkte der anderen Absorptionsgebiete mit den Maxima praktisch zusammenfallen. Die angeführten Beispiele, welche sich noch durch zahlreiche weitere Einzelbeobachtungen ergänzen ließen, bestätigen also durchaus die Aussagen der oben begründeten Substitutionsregel.

In den Gleichungen (5), die zur Aufstellung dieser Regel geführt haben, sind die Frequenzen von insgesamt sechs Absorptionsgebieten der vier Ionen einer Substitutionsreihe durch die Modellkonstanten ν_a , σ_0 und σ_1 verknüpft. Deren Elimination liefert die folgenden Beziehungen:

$$\left. \begin{array}{l} \nu_a + \nu_d = \nu_b + \nu'_c = \nu_{b'} + \nu_c, \\ 2\nu_a + 3\nu_c + 3\nu'_c = 3\nu_b + 3\nu_{b'} + 2\nu_d. \end{array} \right\} \quad (7)$$

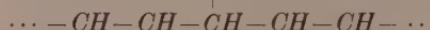
In den oben angegebenen Substitutionsreihen sind diese Beziehungen angenähert erfüllt, jedoch nicht so gut, wie es zu ihrer Verwendung für die Vorausberechnung von Absorptionsfrequenzen erwünscht wäre. Vermutlich ist dies auf die wegen der zum Teil beträchtlichen Breite der Absorptionsgebiete bestehende Unsicherheit in der Lage der wahren Elektronenabsorptionsfrequenzen zurückzuführen.

¹⁾ A₁ Lösung in Alkohol, A₂ Lösung in Schwefelsäure. Absorptionsmaxima nach W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS, S. A. McNULTY und C. V. SHAPIRO, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925) 2767; **49** (1927) 1545. ²⁾ Verschiedene Lösungsmittel. Absorptionsmaxima nach Messungen von A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **52** (1919) 509 und H. LUND, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 1346. ³⁾ W. R. ORNDORFF und Mitarbeiter, loc. cit.

3. Zu Modell I zurückkehrend, soll die Substitution einer auxochromen Gruppe an irgendeiner Stelle der Kette betrachtet werden. Durch sie wird der betroffene Teil der Kette



abgeändert in

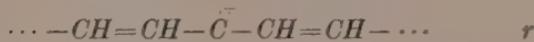
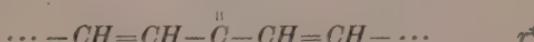


Hier stellt A^* die substituierte auxochrome Gruppe dar, die von den beiden endständigen Gruppen $-A$ der Kette verschieden sein kann. Bezuglich des Ortes der Substitution sind zunächst die beiden Fälle zu unterscheiden, in denen A^* durch eine gerade bzw. durch eine ungerade Zahl zwischenliegender Kohlenstoffatome von jedem der beiden endständigen Auxochrome getrennt ist. Im ersten Falle wird die Zahl der das System beschreibenden Valenzformeln durch die Substitution nicht geändert. Die Substitution bewirkt nur eine „Energieänderung“ aller Valenzformeln, d. h. eine Änderung der zugehörigen Diagonalmatrixelemente des Hamiltonoperators um den gleichen Betrag. Dies gibt nur zu einer unwesentlichen Verschiebung der Energieskala Anlaß, durch welche die Energiedifferenzen und damit die Absorptionsfrequenzen des Systems nicht geändert werden.

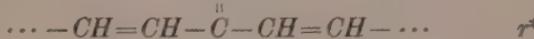
Wird in Malachitgrün eine weitere auxochrome Gruppe in m -Stellung zum Zentralatom substituiert, so entspricht dies einer Veränderung der betrachteten Art. Die hierdurch bewirkten Absorptionsänderungen sind äußerst gering, nach qualitativen Beobachtungen von FORMÁNEK¹⁾ ergeben die Gruppen $-OH$, $-NH_2$ und $-N(CH_3)_2$ Verschiebungen um höchstens 50 Å, welche den subjektiven Farbeindruck in keiner merklichen Weise beeinflussen.

Ganz anders wirkt sich eine derartige Substitution aus, wenn $-A^*$ durch eine ungerade Zahl zwischenliegender Kohlenstoffatome von den beiden anderen auxochromen Gruppen getrennt ist. Das Kohlenstoffatom, an dem die Substitution stattfindet, ist in diesem Falle durch das Vorhandensein einer Valenzformel ausgezeichnet, in der es als Träger der positiven Ladung bezeichnet wird. In diesem Falle wird durch die Anwesenheit des Substituenten eine neue Valenzformel möglich, die bei der Beschreibung der stationären Zustände des Moleküls zu berücksichtigen ist. Aus der Reihe der Valenzformeln des Systems seien die nachfolgenden herausgegriffen.

¹⁾ I. FORMÁNEK, Die qualitative Spektralanalyse. Berlin 1905, S. 229.

A^*  A^*  A^*  \dot{A}^* 

und



Mit Ausnahme der mit r^* bezeichneten Formel entspricht jede in Lokalisierung der Ladung und der Doppelbindungen einer Formel des unsubstituierten Systems. Zu diesen durch Veränderung der bereits vorhandenen Valenzformeln ist die Formel r^* neu hinzugekommen, ihr Vorhandensein bewirkt die wesentlichen Unterschiede gegenüber dem unsubstituierten System.

Die Eigenfunktionen der stationären Elektronenzustände sind Linearkombinationen der Valenzfunktionen, welche den angegebenen Formeln entsprechen. Wie oben bereits erwähnt, kann man es bei nicht zu starker auxochromer Gruppe $-A^*$ in der Energieberechnung vermeiden, die Valenzfunktion χ_{rr} explizite einzuführen. Ihre Anwesenheit lässt sich (bei den uns allein interessierenden Zuständen niederster Energie) durch ein Glied ΔH_{rr} der Störungsmatrix darstellen. Dieses Glied berücksichtigt die Veränderung der Valenzfunktion χ_r durch ihre Kopplung mit χ_{r^*} . Mit den anderen Valenzfunktionen ist χ_{r^*} nicht unmittelbar gekoppelt, da die zugehörigen Elektronenverteilungen durch Verschiebung von mehr als zwei Elektronen zwischen Bindungspartnern aus einander hervorgehen (vgl. I, S. 255). ΔH_{rr} ist daher das einzige von Null verschiedene Element der Störungsmatrix.

Die Größe von ΔH_{rr} ergibt sich bei der Berücksichtigung des Vorhandenseins von χ_{r^*} durch eine Störungsrechnung zweiter Näherung zu

$$\Delta H_{rr} = - \frac{H_{rr^*}^2}{H_{r^*r^*} - W_j} = - \frac{\beta^2}{Q^* - W_j}.$$

Dabei ist $H_{rr^*} = -\beta$ das Kopplungsglied zwischen den Valenzfunktionen χ_r und χ_{r^*} , das wie in I auch hier als unabhängig von der Stärke der auxochromen Gruppe $-A^*$ angenommen wird. Von dieser ist

aber das Diagonalmatrixelement $H_{r^* r^*} = Q^*$ abhängig, welches die „Energie“ des Valenzzustandes r^* darstellt. Wenn gemäß unserer Annahme $-A^*$ eine schwache auxochrome Gruppe darstellt, ist Q^* groß gegenüber den Energiewerten des Grundzustandes und des niedrigsten Anregungszustandes. Die entsprechende Bedingung $Q^* - W_j > \beta$ ($j=0, 1$) stellt die Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Störungsrechnung dar.

Das Element der Störungsmatrix ist auch von der Quantenzahl j abhängig. Diese Abhängigkeit¹⁾ besteht in all den Fällen, in denen die Veränderung das Hinzukommen neuer Valenzfunktionen bewirkt. Durch Einsetzen in Gleichung (2) ergibt sich

$$\Delta W_j = c_{jr}^2 H_{rr}^{(j)} = -c_{jr}^2 \frac{\beta^2}{Q^* - W_j}. \quad (8)$$

Die durch die Substitution wirkte Energieänderung ist um so größer, je größer die Kopplungskonstante β der beiden Valenzfunktionen χ_r und χ_{r^*} ist, ferner je näher Q^* bei W_j liegt. Letzteres ist wegen $Q^* > W_j$ insbesondere für niedrige Werte von Q^* , d. h. für große Werte der Auxochromstärke $L^* = (Q - Q^*)/\beta$ der Gruppe $-A^*$ der Fall. Aus Gleichung (8) ergibt sich ferner, daß die Änderung stets in einer Energieerniedrigung besteht²⁾.

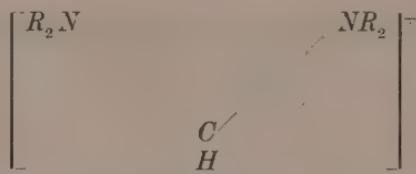
Bei Substitution am Zentralatom der Kette ist wegen $c_{10} = 0$ (Nichtbeteiligung der Valenzfunktion χ_0 an der ungeraden Eigenfunktion ψ_1)

$$\Delta W_0 = c_{00}^2 \Delta H_{00}^{(0)} < 0, \quad \Delta W_1 = c_{10}^2 \Delta H_{00}^{(1)} = 0. \quad (8')$$

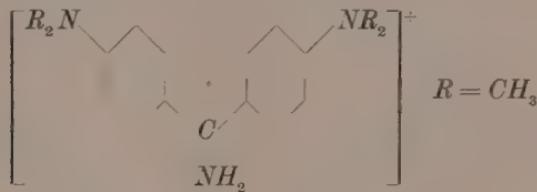
Die Energie des Grundzustandes wird durch die Substitution erniedrigt, während die des ersten Anregungszustandes unverändert bleibt. Daher wird die Termdifferenz vergrößert und das Absorptionsgebiet zu längeren Wellen verschoben. Ein Beispiel für diese überraschende hypsochrome Wirkung einer „auxochromen“ Gruppe zeigt der Vergleich der beiden nachstehend angegebenen Ionen

¹⁾ Zur Vereinfachung der Schreibung ist sie im bisherigen Teil der Darstellung, wo es ohne Einfluß auf die Ergebnisse möglich war, unterdrückt worden.

²⁾ Daß dies stets der Fall ist, wenn die Veränderung des Systems im Hinzukommen einer neuen Valenzfunktion besteht, läßt sich für die beiden Zustände niedrigster Energie ohne Anwendung der Störungsrechnung aus den Extremaleigenschaften der Eigenfunktionen folgern.



Michlers Hydrolblau. $\lambda_{\max} = 6070 \text{ \AA}^1$).



Auramin O (gelb). $\lambda_{\text{max}} = 4340 \text{ \AA}^2$.

(Lösungen in Alkohol.)

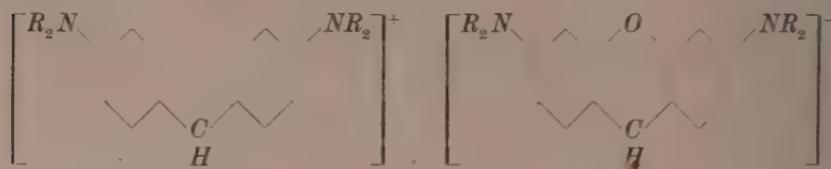
Daß die Veränderung (bei Bezugnahme auf einen vernünftig gewählten Energienullpunkt) auf einer Erniedrigung des Grundzustandes beruht, kommt in der beträchtlich erhöhten Hydrolysebeständigkeit des Auramins gegenüber dem Hydrolblau zum Ausdruck. Hypsochrome Wirkung und Erhöhung der Hydrolysebeständigkeit sind nach Gleichung (8) um so größer, je niedriger Q^* , d. h. je stärker die auxochrome Gruppe $-A^*$ ist.

Während Auxochromsubstition in der Mitte der Kette hypsochrom wirkt, ergibt sie am Kettenende die normale bathochrome Wirkung, die für gleichzeitige Substitution zweier Gruppen schon in I behandelt worden ist. Der Übergang zwischen diesen beiden entgegengesetzten Wirkungen lässt sich nach Gleichung (8) für das betrachtete Modell unter Berücksichtigung der in I, Abb. 3 (S. 267) dargestellten Werte der Koeffizienten c_{0k} und c_{1k} genauer verfolgen. Dabei ist aber, wie hier nochmals betont sei, Voraussetzung für jede wesentliche Absorptionsänderung überhaupt die Trennung der auxochromen Gruppen des Systems durch eine ungerade Zahl zwischenliegender Kohlenstoffatome.

Ringschluß durch eine Brücke der Art $O-N$ ist ähnlich wie Auxochromsubstitution aufzufassen. Er stellt gewissermaßen

¹⁾ Die Absorptionsdaten ohne Literaturzitat sind eigenen spektralphotometrischen Messungen entnommen. ²⁾ W. KÖNIG und W. REGENER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 2823.

eine Substitution gleichzeitig an zwei Stellen des Systems dar. Nahe der Mitte des Systems wirkt er ebenfalls hypsochrom, wie aus dem Vergleich der Absorptionsmaxima nachstehend angegebener Ionen hervorgeht.

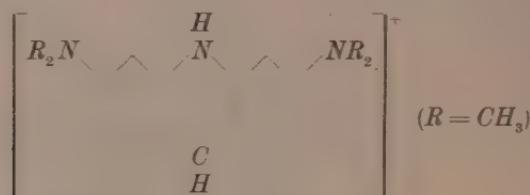


Michlers Hydrolblau.

$$\lambda_{\text{max}} = 6070 \text{ Å.}$$

Pyronin G (rot).

$$\lambda_{\text{max}} = 5480 \text{ Å.}$$

Acridinorange NO. $\lambda_{\text{max}} = 4910 \text{ Å.}$

(Lösungen in Alkohol.)

In verzweigten Systemen treten ähnliche Absorptionsverschiebungen auf, wie etwa aus der Farbänderung in der analogen Reihe: Malachitgrün, Rosamin, Acridinorange R hervorgeht.

Die etwas umständliche Behandlung dieser Veränderungen soll hier nicht wiedergegeben werden. Das Ergebnis ist ähnlich dem der Auxochromsubstitution am Zentralatom: Erniedrigung des Grundzustandes, daher hypsochrome Wirkung und Erhöhung der chemischen

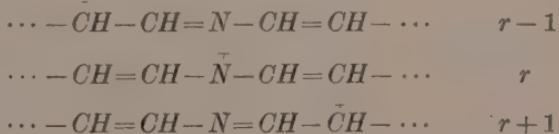
Stabilität. Daß Ringschluß durch N stärker wirksam ist als Ringschluß durch O , entspricht dem Unterschied der auxochromen Wirkungen der Gruppen $-NR_2$ und $-OR$.

Notwendige Bedingung für die hypsochrome Wirkung auch eines derartigen Ringschlusses ist die Trennung des Brückenatoms von den anderen auxochromen Gruppen des Systems durch eine ungerade Zahl zwischenliegender Kohlenstoffatome, da es andernfalls nicht Ladungsträger sein kann und zu keiner neuen Valenzformel Anlaß gibt. Ringschluß durch ein Brückenatom ohne nichtbindendes Elektronenpaar ergibt ebenfalls in der betrachteten Näherung keine

Änderung der Eigenwerte und der spektralen Lage des Absorptionsgebietes.

Die hier gegebene Behandlung der durch Ringschluß bewirkten Veränderungen erlaubt qualitative Aussagen über die Beziehungen verschiedener Farbstoffklassen zueinander. So werden, wie aus den oben gegebenen Beispielen hervorgeht, die Farbunterschiede zwischen entsprechenden Vertretern einerseits der Diphenylmethan-, Pyronin-, Thiopyronin- und Akridinfarbstoffe, andererseits der Triphenylmethan-, Rosamin- und Phosphinfarbstoffe verständlich.

4. Als weitere Veränderung des Systems --- ausgehend wieder von Modell I --- sei die Einführung eines Atoms mit nichtbindendem Elektronenpaar an Stelle einer Methingruppe betrachtet. Auch die Wirkung dieser Veränderung hängt wesentlich von ihrem Ort ab. Das Atom muß dreiwertig sein, so daß praktisch nur das Stickstoffatom in Betracht kommt. Es sei zunächst angenommen, daß das eingeführte Stickstoffatom von jeder der beiden endständigen auxochromen Gruppen durch eine gerade Zahl zwischenliegender Kohlenstoffatome getrennt ist, so daß seine Bindungsnachbarn in der Kette nicht selbst Ladungsträger sind. Dann existieren neben anderen die folgenden Valenzformeln des Systems:



Die Gesamtzahl ist gegenüber derjenigen der Valenzformeln des ursprünglichen Systems unverändert. Die einzige in der Matrix des Hamiltonoperators zum Ausdruck kommende Veränderung des Systems besteht darin, daß das Diagonalelement H_{rr} statt Q einen davon verschiedenen Wert annimmt¹⁾, der wieder mit Q^* bezeichnet werden möge. Q^* ist auch von dem Wert Q' des Diagonalmatrixelementes einer A -Formel verschieden, da die Valenzformel r eine Bindung weniger als diese besitzt. Aus diesem Grunde ist sie „energetisch ungünstiger“ als die anderen das System beschreibenden Valenzformeln, d. h. es ist $Q^* > Q$ und $Q^* > Q'$.

¹⁾ Dieser Unterschied ist in einer früheren Darstellung (Sammelreferat) nicht berücksichtigt worden.

Die Veränderung wird somit durch eine Störmatrix mit dem einzigen von Null verschiedenen Glied ΔH_{rr} wiedergegeben, das folgenden Wert besitzt: $\Delta H_{rr} = Q^* - Q > 0$.

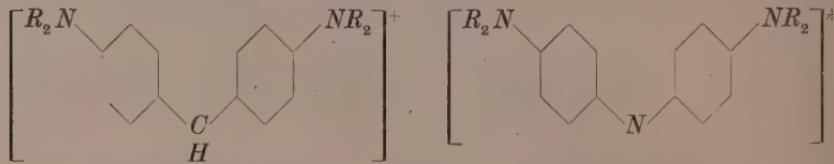
Hieraus ergibt sich nach Gleichung (2) die Änderung der Energiewerte des Systems $\Delta W_j = c_{jj}^2 (Q^* - Q) \geq 0$.

Die Energien der stationären Zustände des Systems werden also, wenn sie überhaupt verändert werden, erhöht.

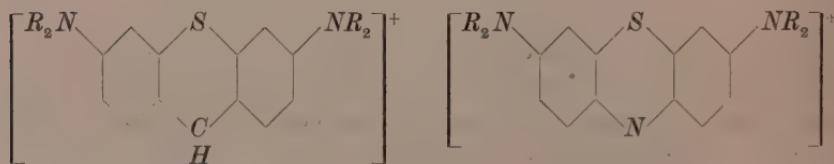
Wenn das Stickstoffatom als Zentralatomb der Kette eintritt ($r=0$), ist wegen der Antisymmetrie der Eigenfunktion des Anregungszustandes $c_{10}=0$ und daher

$$\Delta W_0 = c_{00}^2 (Q^* - Q) > 0, \quad \Delta W_1 = 0.$$

Die Differenz zwischen beiden Energien wird daher vergrößert und das Absorptionsgebiet zu längeren Wellen verschoben. Als Beispiele hierzu seien die folgenden beiden Ionenpaare angeführt:



Michlers Hydrolblau. $R = CH_3$ Bindschedlers Grün.
 $\lambda_{\max} = 6070 \text{ \AA}$. $\lambda_{\max} \sim 7200 \text{ \AA}$.



Methylenrot. $R = CH_3$ Methylenblau.
 $\lambda_{\max} = 5640 \text{ \AA}$. $\lambda_{\max} = 6570 \text{ \AA}$.

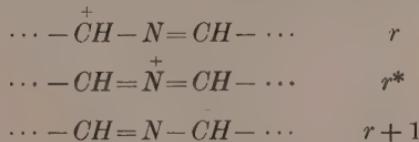
(Lösungen in Alkohol.)

Wesentlich für die bathochrome Wirkung eines derart in die Kette eingeführten Stickstoffatoms ist, daß es durch eine gerade Anzahl zwischenliegender Bindungen von den endständigen auxochromen Gruppen getrennt ist.

In der angegebenen Weise sind die Farbunterschiede zwischen Diphenylmethan- bzw. Diphenylaminfarbstoffen und den aus diesen

durch Ringschluß ableitbaren Farbstoffklassen begründet (Pyronin- und Oxazinfarbstoffe, Thiopyronin- und Thiazinfarbstoffe, Akridin- und Azinfarbstoffe).

Der Fall einer ungeraden Zahl zwischenliegender Bindungen sei anschließend behandelt. In diesem Falle sind die beiden Nachbaratome des Stickstoffatoms Ladungsträger, und unter den das System beschreibenden Valenzformeln befinden sich die folgenden:



Die Formel r^* ist erst durch die Einführung des Stickstoffatoms möglich geworden. Sie hat eine Bindung mehr als die C -Formeln, aber gleiche Bindungszahl wie die A -Formeln. Die zugehörige Valenzfunktion χ_{r^*} beteiligt sich, unter der Voraussetzung, daß sie mit der Atomanordnung verträglich ist, an der Resonanz des Systems.

Bei der Störungsrechnung läßt es sich auch hier umgehen, die Valenzfunktion χ_{r^*} explizite einzuführen. Ihre Anwesenheit kann durch die nachstehend angegebenen Glieder der Störungsmatrix berücksichtigt werden:

$$\Delta H_{rr}^{(j)} = \Delta H_{r,r+1}^{(j)} = \Delta H_{r+1,r}^{(j)} = \Delta H_{r+1,r+1}^{(j)} = - \frac{\beta^2}{Q^* - W_j}.$$

Hierin kommt zum Ausdruck, daß die neu hinzutretende Valenzfunktion χ_{r^*} mit den beiden Valenzfunktionen χ_r und χ_{r+1} in unmittelbarer Wechselwirkung steht, von denen sie sich in der Elektronenverteilung nur wenig unterscheidet. Mit diesen Werten der Matrixelemente ergibt Gleichung (2):

$$\Delta W_j = -(c_{j,r} + c_{j,r+1})^2 \frac{\beta^2}{Q^* - W_j} \leq 0. \quad (9)$$

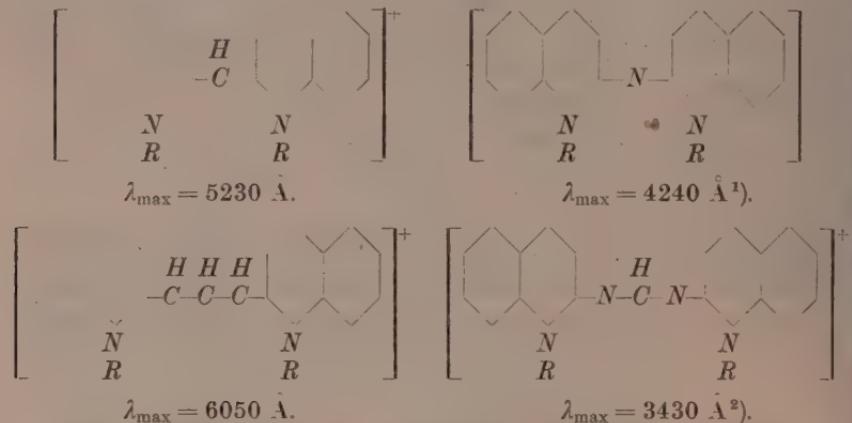
Bei Einführung des Stickstoffatoms in die Mitte der Kette ($r = -1/2$ nach der in I eingeführten Bezeichnungsweise) ergeben sich für $j=0$ und $j=1$ (gerade bzw. ungerade Eigenfunktionen) nachstehende Änderungen:

$$\Delta W_0 = -4c_{0,1/2}^2 \frac{\beta^2}{Q^* - W_0} < 0, \quad \Delta W_1 = 0. \quad (9')$$

Bei unveränderter Energie des Anregungszustandes wird die Energie des Grundzustandes erniedrigt. Die Wirkung ist also ähnlich wie bei Substitution einer auxochromen Gruppe am Zentralatom der Kette,

jedoch, wie aus dem Vergleich von (8') und (9') hervorgeht, in sonst vergleichbaren Fällen weit stärker.

Beispiele für derartige Absorptionsänderungen finden sich beim Vergleich der Ionen gewisser Azacyanine mit denen der ihnen entsprechenden Carbocyanine, z. B. der folgenden:



Im ersten Beispiel ist ein Stickstoffatom in der Mitte der Kette eingetreten, im zweiten Beispiel zwei Stickstoffatome in unmittelbarer Nähe der Mitte. Von den anderen auxochromen Gruppen sind diese Atome durch eine ungerade Zahl zwischenliegender Atome getrennt, was für das Zustandekommen der hypsochromen Veränderung wesentlich ist. Im anderen Falle ergäbe sich nach unserer Theorie und den oben angeführten Beispielen die entgegengesetzte Wirkung.

5. Nach den hier gegebenen Beispielen ermöglicht die angewandte Störungsrechnung die Zurückführung der Ionen basischer Farbstoffe fast aller Klassen auf die beiden zugrundegelegten Modelle I und II (einfache und verzweigte Methinkette mit endständigen Auxochromen). Hierbei ergeben sich qualitativ die Unterschiede in der Lage der Absorptionsmaxima. Die Unterschiede innerhalb dieser Farbstoffklassen ergeben sich aus der bekannten Skala der auxochromen Gruppen und der in 2. begründeten Substitutionsregel.

Bei der beträchtlichen Schematisierung der Modelle sind diese Aussagen der Störungsrechnung nur von qualitativer Gültigkeit.

1) F. M. HAMER, J. chem. Soc. London **125** (1924) 1348. 2) N. I. FISHER und F. M. HAMER, J. chem. Soc. London **1937**, 907.

Durch weitere Anwendung der Störungsrechnung erscheint es aber möglich, diese Schematisierung weitgehend zu mildern und so die Modelle den realen Farbstoffionen noch weiter anzupassen. So kann die Gleichsetzung der beiden Größen β und β' (vgl. I, S. 257), durch welche die Kopplung zwischen \tilde{A} - und \tilde{C} -Valenzfunktionen gleich derjenigen zwischen \tilde{C} -Valenzfunktionen untereinander gesetzt worden ist, durch eine geeignete Störungsrechnung leicht wieder aufgehoben werden. Ebenso kann man daran denken, die aromatische Natur der Systeme in ähnlicher Weise zu berücksichtigen, was für die Ausgestaltung zu einer quantitativen Theorie unumgänglich notwendig ist. Ob der Aufbau einer quantitativen Theorie auf diese Weise möglich ist, lässt sich gegenwärtig nicht entscheiden. In jedem Falle aber dürfte die qualitative Erfassung des Erfahrungsmaterials durch Rechnungen von der vorliegenden Art als Vorarbeit für eine quantitative Theorie der Farbstoffe von Nutzen sein.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren.

IV. Die Lichtabsorption einfacher Stickstoff-Sauerstoff-Säuren und ihrer Salze¹⁾.

Von

G. Kortüm und B. Finckh.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 4. 10. 40.)

Die empirische Feststellung, daß eine Zuordnung beobachteter Elektronenbanden zu bestimmten „Chromophoren“ auch in mesomeren Systemen mit konjugierten Doppelbindungen möglich ist, wenn es sich um einfache Verbindungen handelt, wird an einer Reihe von anorganischen Stickstoff-Sauerstoffsäuren und ihrer Derivate geprüft. Es werden die Spektren des Pernitritions, des Hyponitritions, der untersalpetrigen Säure, des Nitramids, des Mono- und Dimethylnitramids, des Nitrohydroxylamin- und des Methyl-Nitrosohydroxylamin-Anions sowie zu Vergleichszwecken die Spektren des Azomethans und des Diazoessigesters in wässriger Lösung aufgenommen. Die Zuordnung der gefundenen Banden zu den Chromophoren $-NO_2$, $>C=N-$, $-N\bar{=}N-$, $-N=O$ und $-O-O-$ und die Beteiligung der verschiedenen elektromeren Grenzstrukturen an den stationären Zuständen der Moleküle wird diskutiert. In mehreren Fällen läßt sich auch die Lage tautomerer Gleichgewichte aus den Spektren eindeutig angeben.

Für die Lichtabsorption im Sichtbaren und im Quarzultravioletten ist nach der von DILTHEY²⁾ eingeführten Chromophordefinition die Anwesenheit „koordinativ ungesättigter“ Atome im Molekül notwendig. Derartige Atome besitzen Elektronen in *p*-Zuständen, die sich an der Bindung überhaupt nicht oder nur gleichzeitig mit Elektronen in *s*-Zuständen beteiligen, so daß die Lichtabsorption im wesentlichen an das Vorhandensein von Doppelbindungen geknüpft ist. Nach der neuen Quantenmechanik läßt sich der stationäre Zustand eines ungesättigten Moleküls, der durch die Überlagerung (Resonanz) verschiedener Valenzstrukturen zustande kommt, nur durch die Verwendung mehrerer Formelbilder angenähert beschreiben. Dabei kann man, wie FÖRSTER³⁾ gezeigt hat, die beiden energetisch

¹⁾ Vgl. I: G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 39; II: (B) **43** (1939) 271; III: (B) **43** (1939) 418. ²⁾ W. DILTHEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **53** (1920) 261; **55** (1922) 1275. J. prakt. Chem. **109** (1925) 273. ³⁾ TH. FÖRSTER, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 287. Z. Elektrochem. **45** (1939) 548.

niedrigsten Zustände des Moleküls, deren Energiedifferenz der längstwellige Absorptionsbande entspricht, aus den Grenzformeln mit der größtmöglichen Anzahl von Bindungen zwischen Nachbaratomen angenähert berechnen, ohne daß die sonst noch möglichen Grenzstrukturen dabei berücksichtigt werden müssen¹⁾. Grund- und Anregungszustand erscheinen dann einfach als verschiedenartige Überlagerungen dieser Grenzformeln; je stärker die Kopplung zwischen ihnen ist, um so größer ist der Energieunterschied der beiden stationären Zustände, um so weiter liegt die zugehörige Absorptionsbande im Ultravioletten. Die Stärke der Kopplung hängt ihrerseits von der Zahl der Doppelbindungen ab, in deren Lokalisierung sich die Grenzformeln unterscheiden, sie ist um so geringer, je größer die Zahl dieser Doppelbindungen ist.

Mit Hilfe dieses vereinfachten Verfahrens lassen sich die Maxima der längstwelligen Absorptionsbanden zahlreicher Kohlenwasserstoffe in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen. Aber auch die *p*-Elektronenzustände von anderen Atomen wie Stickstoff und Sauerstoff lassen sich in ähnlicher Weise behandeln, so daß auch $C=N$ - und $C=O$ -Bindungen sich z. B. als Partner an der Konjugation von $C=C$ -Bindungen beteiligen können, ohne daß man die spezifischen Eigenschaften dieser Atome zu berücksichtigen braucht²⁾. Diese treten dagegen hervor, wenn einzelne doppelt gebundene *N*- oder *O*-Atome im Molekül vorhanden sind, die gewöhnlich eine zusätzliche Absorption bei längeren Wellen aufweisen, welche bei den entsprechenden Kohlenwasserstoffen (also z. B. beim Äthylen) nicht beobachtet wird. Hierher gehören die bekannte Bande der Nitrogruppe bei $15\,000\text{ cm}^{-1}$, die der Ketogruppe bei $37\,700\text{ cm}^{-1}$, die der Azogruppe bei $29\,200\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 5) und die der $C=N$ -Gruppe, die nach den früheren Messungen³⁾ oberhalb von $37\,000\text{ cm}^{-1}$ anzunehmen ist. Eine sichere Deutung der zugehörigen Elektronenanregung ist bisher nicht gelungen. Einzelne Autoren⁴⁾ nehmen auf Grund der Analyse der Gasspektren an, daß der Elektronenübergang

¹⁾ So erhält man z. B. die längstwellige Bande des Benzols allein unter Berücksichtigung der beiden Kekulé-Strukturen, ohne daß man die am stationären Zustand des Moleküls noch beteiligten drei Dewar-Strukturen, bei denen auch Bindungen zwischen nicht benachbarten Atomen vorkommen, in die Rechnung einbezieht.

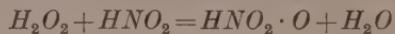
²⁾ Aus diesem Grund besitzt etwa Pyridin seine erste Bande an fast der gleichen Stelle wie Benzol. ³⁾ Vgl. II. ⁴⁾ R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics **3** (1935) 564. E. EASTWOOD und C. P. SNOW, Proc. Roy. Soc. London (A) **149** (1935) 434.

z. B. der langwelligen $C=O$ -Bande nicht in der Doppelbindung lokalisiert ist, sondern daß es sich um die Anregung eines nicht-bindenden p -Elektrons des O -Atoms handelt, daß also eine Wechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren vorliegt. Die Tatsache, daß alle derartigen Banden sehr geringe Intensität besitzen, läßt auch die Deutung zu, daß es sich um sogenannte „verbotene“ Übergänge, also z. B. um einen Singulett-Triplettübergang handelt.

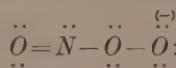
Wir haben die in den vorhergehenden Arbeiten begonnene Untersuchung derartiger Banden und ihrer gegenseitigen Beeinflussung weiter auf eine Reihe möglichst einfacher Moleküle ausgedehnt, wobei wieder die für die Konstitutionsermittlung wichtige Frage nach dem Beitrag der möglichen elektromeren Grenzstrukturen zum stationären Zustand der einzelnen Moleküle bzw. Ionen besonders diskutiert werden soll und wobei ferner Aufschlüsse über die zum Teil noch ungeklärten Tautomeriegleichgewichte zu erwarten sind.

1. Persalpetrige Säure.

Die der Salpetersäure isomere persalpetrige Säure entsteht nach GLEU und HUBOLD¹⁾ durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf salpetrige Säure nach der Reaktionsgleichung



Die Säure zerfällt außerordentlich rasch, dagegen ist das Pernitrition in verdünnter NaOH -Lösung einigermaßen stabil, so daß sich sein Absorptionsspektrum messen läßt. Wie GLEU und HUBOLD nachgewiesen haben, ist in dem Ion 1 Atom aktiver Sauerstoff auf d. Molekül salpetriger Säure gebunden, woraus sich die Formulierung



ergibt.

Die nach der Vorschrift von GLEU und HUBOLD gewonnene wässrige Lösung des Pernitrits enthält außer überschüssigem Wasserstoffperoxyd noch Natriumnitrat, das durch teilweise Umlagerung der persalpetrigen Säure während der Reaktion entsteht. Der Gehalt der Lösung an H_2O_2 und an Pernitrit lässt sich durch Titration einer Probe mit Hypochlorit und Ruthenrot als Indikator nebeneinander feststellen. Aus der angewandten Menge Natriumnitrit und der durch Titration gefundenen Menge Pernitrit ergibt sich der Gehalt an Nitrat, wenn man die Reaktion so ausführt, daß das gesamte

¹⁾ K. GLEU und R. HUBOLD, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 305

Nitrit umgewandelt wird¹⁾. Das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd kann man entweder durch Zugabe der berechneten Menge Hypochloritlösung oder einfach durch längeres Stehenlassen der Lösung entfernen, da es in der alkalischen Lösung rasch zerfällt.

Die zunächst nur Pernitrit und Nitrat nebeneinander enthaltende Reaktionslösung wurde in entsprechender Verdünnung direkt zur Absorptionsmessung verwendet. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß das Pernitrit auch in alkalischer Lösung relativ rasch zerfällt²⁾, wobei wieder Nitrit entsteht. Zur Bestimmung der jeweils vorhandenen Mengen an Pernitrit und Nitrit wurde deshalb gleichzeitig mit der Aufnahme die Kinetik des Zerfalls in einer Probe der gleichen Lösung mit Hilfe der Extinktionsabnahme bei $436 \text{ m}\mu$ auf lichtelektrischem Wege gemessen³⁾. Die Messung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Es ergibt sich eine Reaktion erster Ordnung, deren Geschwindigkeitskonstante im Mittel 0'0044 bei 20° C beträgt (Zeit in Minuten). Mit Hilfe der gewonnenen Zerfallskonstanten kann die wahre Konzentration des Pernitrits bei der Aufnahme jedes einzelnen Spektrums berechnet werden.

In Abb. 2 stellt die Kurve 1 die unkorrigierte Absorptionskurve der Reaktionslösung dar, wobei die Anfangskonzentration des Pernitrits als konstant angenommen ist; die Kurve 2 ist unter Berücksichtigung der zeitlichen Konzentrationsabnahme des Pernitrits gewonnen. Weitere Korrekturen erfordert der mit dem Pernitritzerfall zunehmende Gehalt der Lösung an Nitrit, dessen Berück-

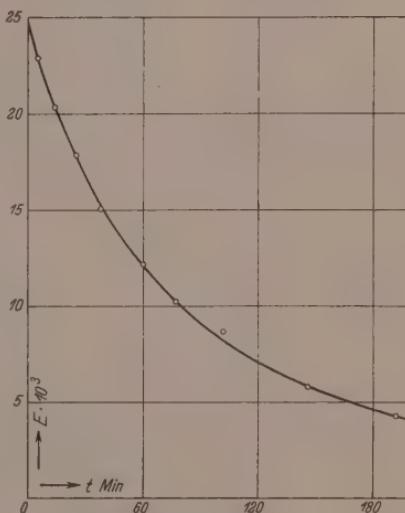


Abb. 1.

¹⁾ K. GLEU und R. HUBOLD, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 305. ²⁾ K. GLEU und E. ROELL, Z. anorg. allg. Chem. **179** (1929) 233. ³⁾ Obwohl die Extinktion der Lösung bei der zur Verfügung stehenden Schichtdicke der Küvette anfänglich nur 0'025 betrug, ließ sich ihre zeitliche Abnahme mit Hilfe der früher beschriebenen Präzisionsmethode (vgl. G. KORTÜM und H. v. HALBAN, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 212) genügend genau erfassen, wie aus Abb. 1 hervorgeht.

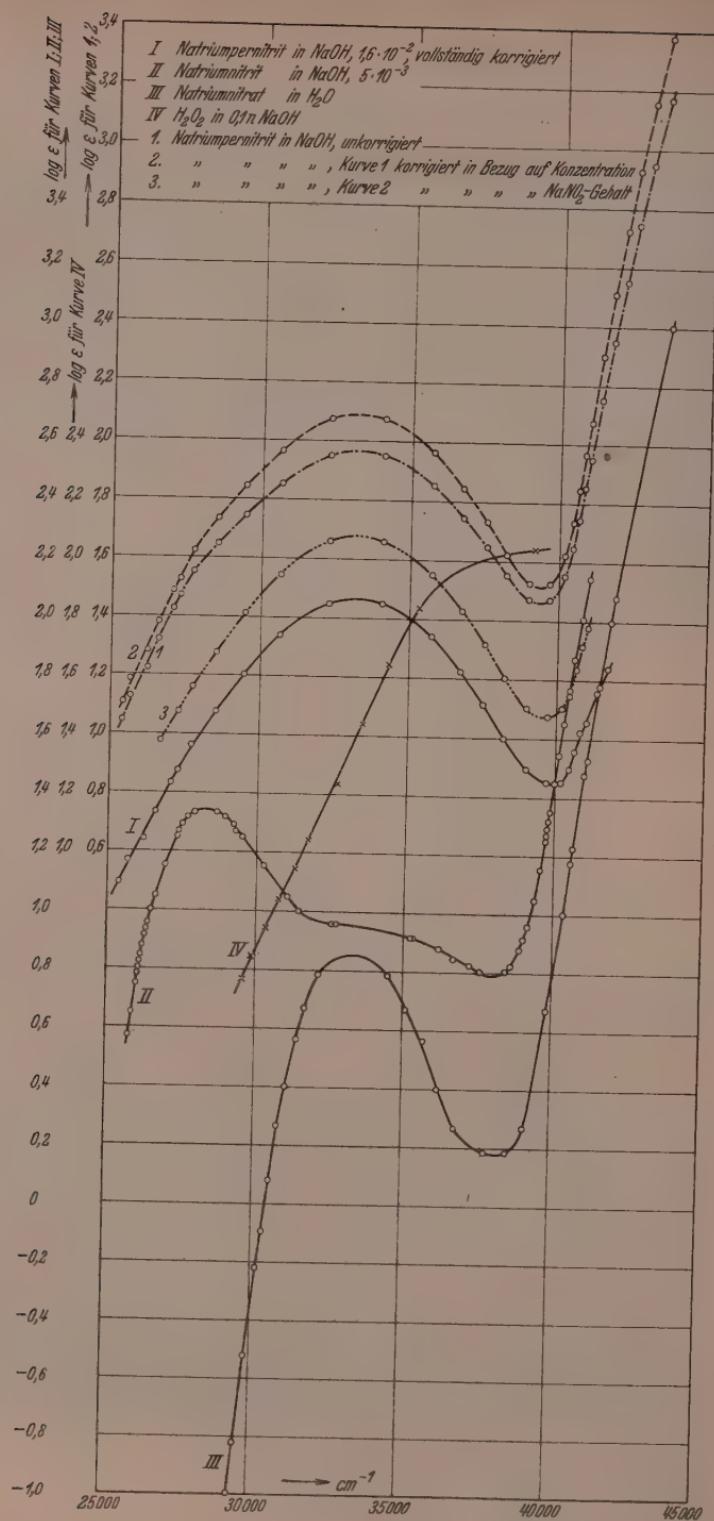


Abb. 2.

sichtigung die Kurve 3 ergibt, und schließlich der aus der Umlagerung der persalpetrigen Säure stammende (konstante) Gehalt an Nitrat. Die Einführung dieser letzten Korrektur liefert die Kurve I, welche also das Spektrum des reinen Pernitritions in etwa 10^{-2} norm. NaOH darstellt. Man sieht durch Vergleich der Kurven 2 und 3, daß die Inflexion im langwelligen Anstieg der Bande durch die Anbringung der Nitritkorrektur verschwindet und daher nur durch die Überlagerung der Nitritbande, die bei etwa $28\,300\text{ cm}^{-1}$ ihr Maximum besitzt, vorgetäuscht ist. Um einen Überblick über die Größe der einzelnen Korrekturen zu geben, haben wir in Abb. 3 die jeweils für die Zeit der Aufnahme berechneten Extinktionen aufgetragen, die durch die in der Lösung vorhandenen Ionen gegeben sind. Die Summe dieser Einzelextinktionen ist natürlich stets gleich der Extinktion, die durch den Ausschnitt des Sektors festgelegt ist¹⁾. Im kurzwelligen Bereich des Spektrums sind diese Korrekturen

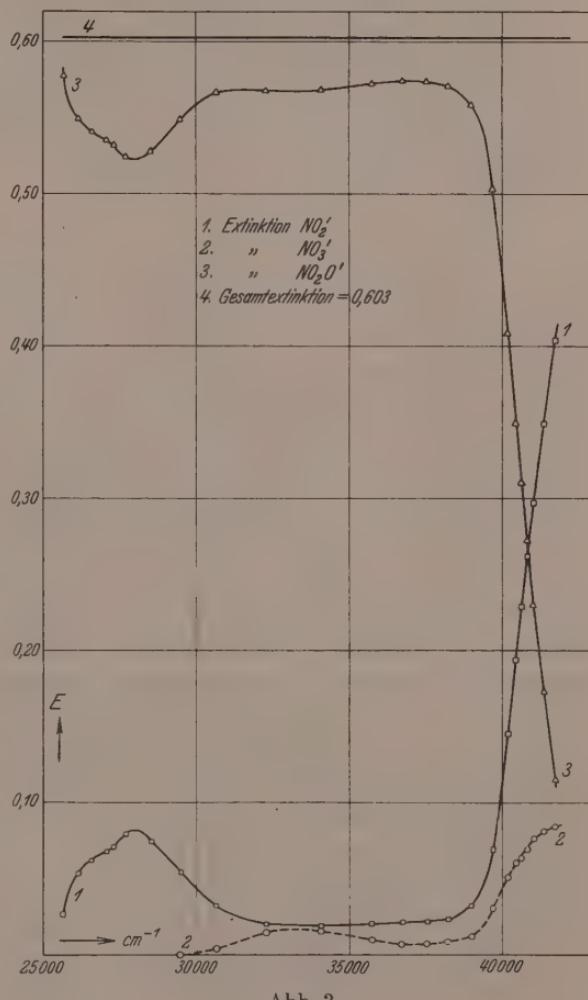
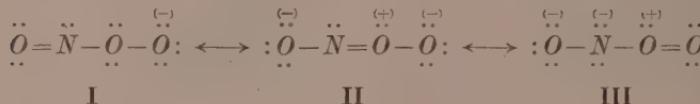


Abb. 3.

¹⁾ Zur Messung wurde die Poolsche Sektormethode verwendet (vgl. H. v. HALBAN, G. KORTÜM und B. SZIGETI, Z. Elektrochem. 42 (1936) 628).

sehr beträchtlich, dagegen wird die Lage des Maximums der Pernitritbande nicht verändert, wie aus Abb. 2 hervorgeht.

Der Vergleich der Spektren von NO'_2 , NO'_3 und $NO_2 \cdot O'$ nach Abb. 2 zeigt, daß das Pernitrition eine Bande besitzt, deren Maximum etwa mit dem Bandenmaximum des isomeren Nitrations zusammenfällt, daß aber diese Bande eine etwa 15fache Intensität besitzt und außerdem so stark verbreitert ist, daß die Absorption bis weit ins sichtbare Spektralgebiet reicht. Für das Ion kommen folgende elektromere Grenzstrukturen in Betracht:

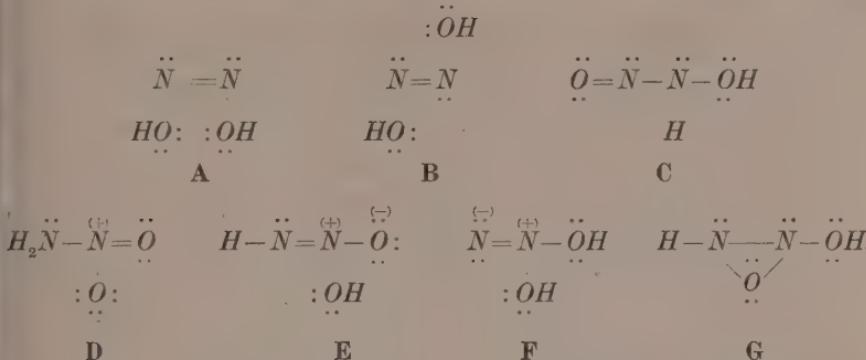


Die Struktur III kann wegen der benachbarten gleichartigen Ladungen als unbeteiligt am stationären Zustand des Ions angesehen werden¹⁾, letzterer kommt also durch die Überlagerung nur zweier Grenzstrukturen zustande und besitzt deshalb im Vergleich zum Nitration einen höheren Energieinhalt und infolgedessen geringere Stabilität. Das mesomere System $I \leftrightarrow II$ ist nun weitgehend demjenigen des Nitritions analog, es liegt deshalb die Annahme nahe, daß die Bande des Pernitriions aus einer Überlagerung der Absorption von NO_2' und HO_2' entsteht. Das Spektrum des letzteren wurde ebenfalls aufgenommen (vgl. Abb. 2, Kurve IV), wobei wegen des raschen Zerfalls von HO_2' die Lösung immer erst kurz vor der Aufnahme mit überschüssiger $NaOH$ versetzt und nur während 3 Minuten verwendet wurde²⁾. Die Überlagerung der Kurven II und IV würde sowohl die Intensitäts erhöhung wie die starke Verbreiterung der Pernitritkurve gegenüber dem Nitratspektrum verständlich machen, da erfahrungsgemäß derartig breite Banden nicht auf eine einzige Elektronenanregung zurückzuführen sind.

2. Untersalpetrige Säure und Nitramid.

Für die untersalpetrige Säure bzw. das isomere Nitramid sind folgende Konstitutionsformeln diskutiert worden:

1) Vgl. L. PAULINGS „Regel benachbarter Ladungen“, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 18 (1932) 498. 2) Vgl. auch G. BREDIG, H. L. LEHMANN und W. KUHN, Z. anorg. allg. Chem. 218 (1934) 16.



A und **B** sind cis-trans-Isomere, **D**, **E** und **F** ebenso wie **B** und **C** tautomere Formen des gleichen Moleküls, **G** nimmt als Ringformel eine Sonderstellung ein. Auf Grund ihres reaktiven Verhaltens hat man in der Mehrzahl der Fälle der untersalpetrigen Säure die Konstitution **A**, **B** \rightleftharpoons **C**, dem Nitramid die Konstitution **D** \rightleftharpoons **E** \rightleftharpoons **F** zugeschrieben; die Formulierung **G** hat RASCHIG¹⁾ für die untersalpetrige Säure vorgeschlagen, sie ist von vornherein weniger wahrscheinlich, da die Ringformel bekanntlich auch für die analogen Azoxy-Verbindungen aufgegeben werden mußte.

Eine Entscheidung zwischen der cis- und der trans-Form für die untersalpetrige Säure ermöglichte die Messung des Dipolmoments von Äthyl- bzw. Benzylhyponitrit²⁾. Die Momente sind so klein, daß sie höchstens mit der trans-Form vereinbar sind³⁾. Dagegen gehen wegen der bekannten Schwierigkeit, aus dem chemischen Verhalten eines Moleküls bindende Schlüsse über seine Konstitution zu ziehen, die Ansichten über die Lage des jeweiligen tautomeren Gleichgewichtes stark auseinander. So soll z. B. das tautomere Gleichgewicht des Nitramids in wässriger Lösung nach PEDERSEN⁴⁾ fast vollständig auf Seiten der Form **D**, nach HANTZSCH⁵⁾ auf Seiten der Imidosalpetersäure **E**, nach HUNTER und PARTINGTON²⁾ aber auf Seiten der Form **F** liegen. Das Gleichgewicht **B** \rightleftharpoons **C** der untersalpetrigen Säure ist nach AUDRIEHT⁶⁾ zugunsten von **B** verschoben. Abgesehen von diesen

¹⁾ F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig, Berlin 1924.

²⁾ E. C. E. HUNTER und J. R. PARTINGTON, J. chem. Soc. London **1933**, 309.

³⁾ Auch Azomethan liegt nach Dipolmessungen (W. WEST und R. B. KILLINGSWORTH, J. chem. Physics **6** (1938) 1) in der trans-Form vor. ⁴⁾ K. J. PEDERSEN, J. physic. Chem. **38** (1934) 589. ⁵⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1566. ⁶⁾ L. F. AUDRIEHT, J. physic. Chem. **34** (1930) 538.

Widersprüchen ist aber auch die alte Ansicht von HANTZSCH, daß das Nitramid als die cis-Form A des Diazohydrats aufzufassen ist, in neuerer Zeit wieder vertreten worden¹⁾. Aus den Absorptionspektronen sind weitere Aufschlüsse über diese Fragen zu erwarten.

Natriumhyponitrit wurde durch Reduktion des Nitrits nach DIVERS²⁾ dargestellt, mehrmals aus Wasser durch Zusatz von Alkohol umgelöst und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Untersalpetrige Säure ist eine zweibasische Säure mit den Dissoziationskonstanten $K_1 \cong 10^{-5}$ und $K_2 \cong 10^{-13}$ ³⁾. Wegen des kleinen Wertes von K_2 ist in wässriger Lösung des Salzes $Na_2N_2O_2$ das Anion $N_2O_2^-$ sehr weitgehend hydrolysiert. Auch in überschüssiger Natronlauge hat man ein Gemisch von HN_2O_2' und N_2O_2'' , dessen Zusammensetzung sich angenähert aus der Hydrolysenkonstante ergibt. Das Spektrum der undissozierten Säure in überschüssiger HCl läßt sich ebenfalls gewinnen, da sich die Säure in verdünnter Lösung so langsam zersetzt, daß die Zersetzung innerhalb der Fehlergrenze der photographischen Methode liegt.

Nitramid wurde nach THIELE und LACHMANN⁴⁾ dargestellt und zweimal aus Chloroform umkristallisiert. Es ist ebenfalls eine Säure mit einer Dissoziationskonstanten $K = 2'55 \cdot 10^{-5}$ bei $15^\circ C$ ⁵⁾. Da sich das Salz in wässriger Lösung momentan zersetzt, läßt sich nur das Spektrum der undissozierten Säure in überschüssiger HCl gewinnen.

Die Absorptionskurven sind in Abb. 4 wiedergegeben. Sie zeigen zunächst, daß die Auffassung, untersalpetrige Säure und Nitramid seien cis-trans-Isomere, nicht haltbar ist, denn nach den bisher bekannten Beispielen bestehen für die Absorption von cis- und trans-Verbindungen nur Unterschiede bezüglich der Intensität, dagegen keine wesentlichen Unterschiede bezüglich Lage und Zahl der Banden⁶⁾. Dadurch wird die schon genannte Auffassung bestätigt, nach welcher der untersalpetrigen Säure die tautomeren Formen B \rightleftharpoons C, dem

¹⁾ P. HARTECK, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 423. ²⁾ E. DIVERS, J. chem. Soc. London **75** (1899) 96. ³⁾ E. ABEL und J. PROISL, Mh. Chem. **72** (1939) 1. ⁴⁾ J. THIELE und A. LACHMANN, Liebigs Ann. Chem. **288** (1895) 295. Verbesserte Methode bei C. A. MARLIES und V. K. LA MER, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2008. ⁵⁾ J. N. BRÖNSTED und C. V. KING, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 193. ⁶⁾ Vgl. z. B. A. SMAKULA und A. WASSERMANN, Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 353. E. MÜLLER und E. HORY, Z. physik. Chem. (A) **162** (1932) 281.

Nitramid die Formen **D** \rightleftharpoons **E** \rightleftharpoons **F** zuzuschreiben sind. Schwieriger ist die Zuordnung der beobachteten Banden und die damit zusammenhängende Frage, ob diese Tautomeriegleichgewichte tatsächlich vorhanden sind bzw. wie weit sie nach der einen oder der anderen Seite

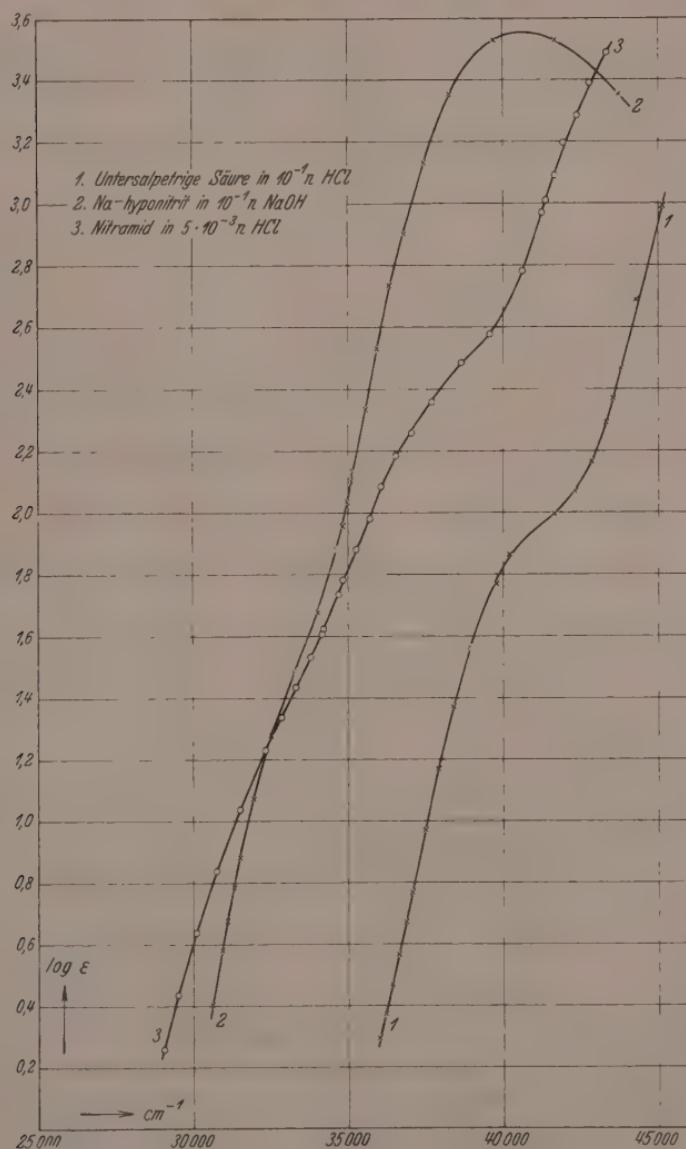
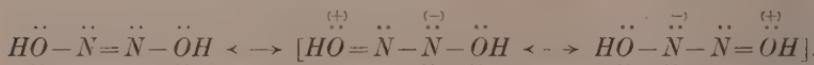


Fig. 4.

verschoben sind. Für die untersalpetrige Säure in der Form B ist das folgende mesomere System möglich:



IV

V

Man sollte annehmen, daß die polaren Grenzstrukturen V jedenfalls am Grundzustand des Moleküls keinen wesentlichen Anteil besitzen, da sie energetisch ungünstiger sind. Deshalb sollte man erwarten, daß der Grundzustand sich weitgehend durch die Formel IV beschreiben läßt, und daß die Lichtabsorption derjenigen des „Azo-chromophors“ — etwa im Azomethan — analog und höchstens gegen lange Wellen verschoben ist. Wir haben daher auch das Azomethan in die Messungen einbezogen, sein Absorptionsspektrum in wässriger Lösung ist in Abb. 5 wiedergegeben¹⁾. Es besitzt ein Maximum bei 29200 cm⁻¹ und eine zweite sehr flache Bande ähnlicher Intensität bei etwa 45000 cm⁻¹. Demgegenüber ist die langwellige Bande der untersalpetrigen Säure um mehr als 10000 cm⁻¹ nach kurzen Wellen verschoben, während die kurzwellige Bande eine außerordentliche Intensitätszunahme aufweist. Der Ersatz von $-CH_3$ durch $-OH$ im Azomethan hat demnach keine Abnahme, sondern eine Zunahme der Elektronenanregungsenergie zur Folge, was in Analogie steht zu der Beobachtung, daß die Einführung der $-OH$ oder auch der $-NH_2$ -Gruppe an Stelle von $-CH_3$ in das Aceton ebenfalls die Absorption weit gegen Ultraviolett verschiebt, wie der Vergleich der Spektren von Aceton einerseits und Essigsäure, Acetamid und Harnstoff andererseits zeigt²⁾.

Wie schon in der vorangehenden Arbeit erwähnt wurde, kann man diese Beobachtung durch die Annahme deuten, daß der Grundzustand der verglichenen Moleküle um die „Resonanzenergie“ zwischen den elektromeren Grenzstrukturen erniedrigt ist, während die angeregten Zustände energetisch angenähert übereinstimmen. Für den

¹⁾ Das in üblicher Weise dargestellte Gas wurde getrocknet und bei 0° C mittels einer Schraubenwaschflasche durch Wasser geleitet. Die Konzentration ergab sich aus der Gewichtszunahme unter Berücksichtigung des verdampften Wassers, sie betrug $4 \cdot 10^{-2}$ Mol Liter. Zum Vergleich wurde auch das Spektrum des Diazoessigsäure-Äthylesters aufgenommen, das ebenfalls in Abb. 5 wiedergegeben ist. ²⁾ Auf die Tatsache, daß $-NH_2$ und $-OH$ in solchen Fällen nicht als „Auxochrome“ im gebräuchlichen Sinn wirken, haben schon A. HANTZSCH und J. LIFSHITZ (Ber. dtsch. chem. Ges. 45 (1912) 3011) hingewiesen.

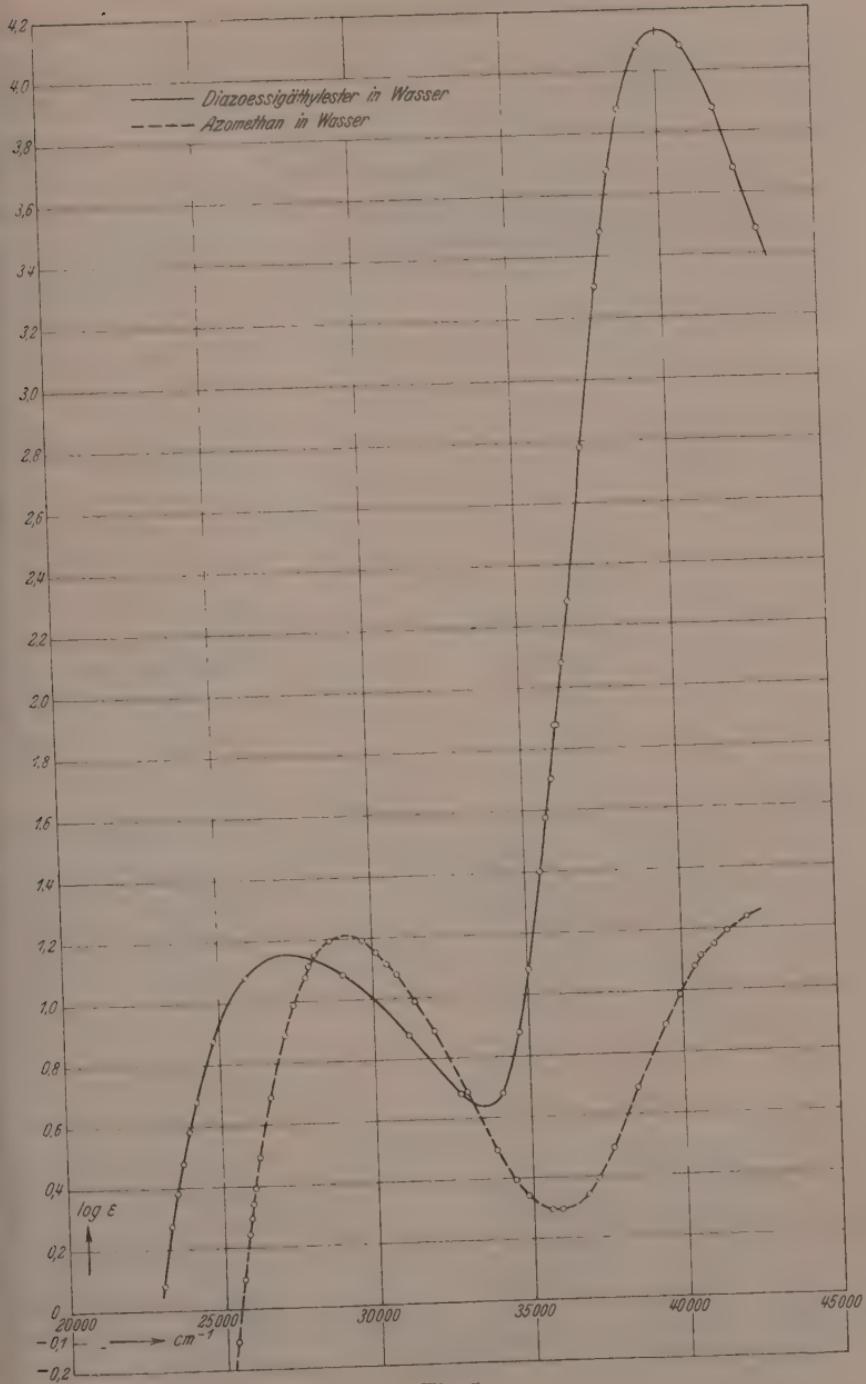
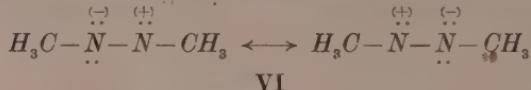
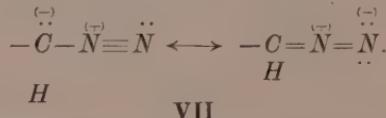


Fig. 5.

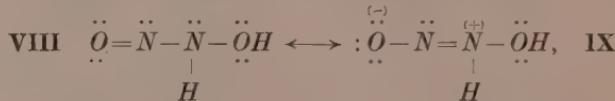
Fall der untersalpetrigen Säure und des Azomethans würde dies bedeuten, daß der Grundzustand des letzteren durch die übliche starre Formel $H_3C-\ddot{N}=\ddot{N}-CH_3$ beschrieben werden kann, während am Grundzustand der untersalpetrigen Säure auch die polaren Grenzstrukturen V beteiligt sind; der erste angeregte Zustand dagegen würde sich bei beiden Molekülen aus mehreren Grenzstrukturen zusammensetzen, an denen im Fall des Azomethans etwa Strukturen der Form



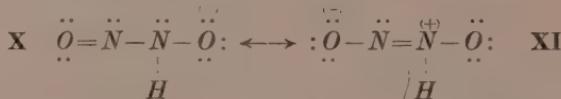
beteiligt sein können, wie sie ähnlich auch für den Diazorest diskutiert worden sind¹⁾:



Nimmt man andererseits an, daß die untersalpetrige Säure in der tautomeren Form C vorliegt, so hat man das mesomere System



in welchem beide Grenzformeln energetisch günstig sind und deshalb beide am Grundzustand des Moleküls beteiligt sein werden. Die Ionisierung der untersalpetrigen Säure hat die meistens beobachtete beträchtliche Rotverschiebung des Spektrums zur Folge, die der Vergrößerung der Anregungsenergie durch die Ausdehnung des *p*-Elektronensystems entspricht:



Das mesomere System **X** ↔ **XI** hat nun eine weitgehend analoge Ladungsverteilung wie die des später zu besprechenden Anions des Methyl-nitrosohydroxylamins (**XIX** ↔ **XX**), in welchem lediglich das *H*-Atom durch eine CH_3 -Gruppe ersetzt ist. Dem entspricht die große Ähnlichkeit der Spektren (vgl. Abb. 4 und 7). Diese Analogie macht es wahrscheinlich, daß auch die untersalpetrige Säure vorwiegend in

¹⁾ H. BOERSCH, Mh. Chem. **65** (1935) 331.

der tautomeren Form C vorliegt, man vermeidet so die oben diskutierte Forderung, daß auch die energetisch ungünstigen polaren Strukturen V bereits im Grundzustand des Moleküls einen nicht zu vernachlässigenden Anteil besitzen müßten. Weiterhin wird diese Auffassung durch den großen Unterschied der beiden Dissoziationskonstanten der untersalpetrigen Säure gestützt, deren Verhältnis von etwa 10^8 die übliche Größenordnung bei zweibasischen Säuren ungewöhnlich weit übersteigt.

Um nähere Aussagen über die Lage des tautomeren Gleichgewichtes $D \rightleftharpoons E \rightleftharpoons F$ für das Nitramid zu erhalten, haben wir ferner die Absorption des Monomethylnitramids¹⁾ und des Dimethylnitramids²⁾ untersucht. Für letzteres wird nach seiner Darstellung aus Dimethylammoniumnitrat durch Wasserabspaltung die Konstitution

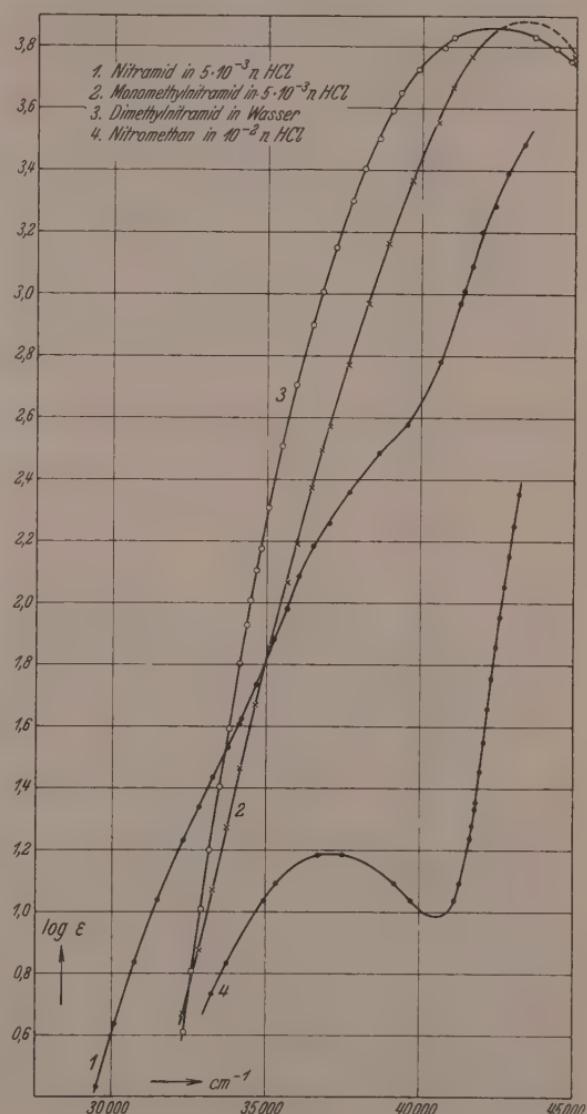
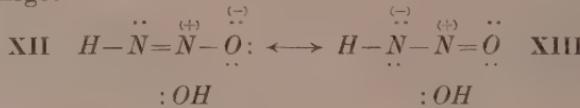


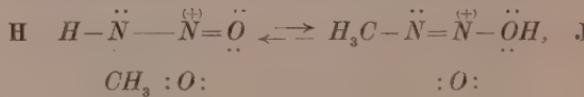
Abb. 6.

¹⁾ Dargestellt nach J. THIELE und A. LACHMANN, Liebigs Ann. Chem. **288** (1895) 267. ²⁾ Dargestellt nach E. BAMBERGER und A. KIRPAL, Ber. dtsch. chem. Ges. **28** (1895) 535.

$(H_3C)_2\ddot{N}-NO_2$ als gesichert betrachtet. Wie die Abb. 6 zeigt, sind die Spektren des Nitramids und des Dimethylnitramids so beträchtlich verschieden, daß man für ersteres die tautomere Form D wohl praktisch völlig ausschließen darf. Da ferner die Form F aus energetischen Gründen unwahrscheinlich ist (man sollte erwarten, daß das Molekül wesentlich unbeständiger ist, als dies tatsächlich zutrifft, da zwei $-OH$ -Gruppen am gleichen Atom sehr leicht Wasser abspalten), dürfte die Annahme berechtigt sein, daß das Nitramid in wässriger Lösung zur Hauptsache in Form E der Imidosalpetersäure vorliegt:

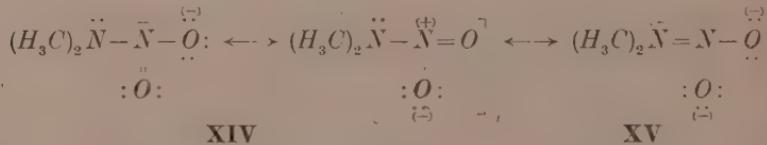


Für das Monomethylnitramid sind ebenfalls zwei tautomere Formen möglich:



von denen J auszuschließen ist, da sonst ein ähnliches Spektrum erwartet werden müßte wie beim Nitramid. Die Ähnlichkeit der Absorption von Mono- und Dimethylnitramid zeigt daher, daß das Gleichgewicht weitgehend auf Seiten der Form H liegen muß.

Von Interesse ist schließlich noch ein Vergleich der Absorption des Mono- bzw. Dimethylnitramids mit derjenigen einer aliphatischen Nitroverbindung wie Nitromethan. Auch das Dimethylnitramid läßt sich als ein mesomeres System auffassen mit den Grenzstrukturen

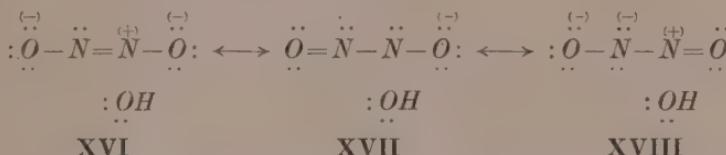


Von diesen sollte man die Grenzformel XV wegen der benachbarten Ladungen als unbeteiligt am stationären Zustand des Moleküls ansehen. Die Mesomerie XIV entspricht aber völlig derjenigen der Nitrogruppe, so daß man auch ein ähnliches Spektrum erwarten sollte wie bei aliphatischen Nitroverbindungen. Der tatsächlich beobachtete große Unterschied bezüglich Lage und Intensität der

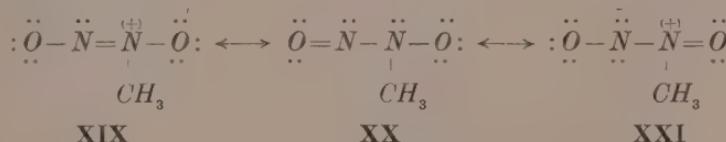
Bande (vgl. Abb. 6) kann nur auf die Beteiligung des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom an der *p*-Elektronenverteilung des gesamten Moleküls zurückgeführt werden¹⁾, was ein Hinweis darauf ist, wie unzureichend die formelmäßige Darstellung der elektromeren Grenzstrukturen die wirklichen Verhältnisse wiederzugeben vermag.

3. Nitrohydroxylamin und Methylnitrosohydroxylamin.

Nitrohydroxylamin²⁾ ist ebenfalls eine zweibasische Säure, die allerdings nur in Form ihres Salzes in wässriger Lösung beständig ist; das Absorptionsspektrum des Ions in 0.1 norm. NaOH ist in Abb. 7 wiedergegeben. Für das einwertige Anion kommen folgende elektromere Grenzstrukturen in Frage:



Für das Methylnitrosohydroxylamin³⁾ in Form seines Anions hat man analog:



Sieht man von den Strukturen XVIII und XXI wegen der benachbarten Ladungen ab, so hat man in den mesomeren Systemen XVI ↔ XVII und XIX ↔ XX eine weitgehend ähnliche Ladungsverteilung vor sich. Die Ausdehnung der *p*-Elektronenwolke beim Nitrohydroxylamin hat wieder die gewöhnlich beobachtete Rotverschiebung der längstwelligen Bande zur Folge. Im übrigen sind die Spektren bezüglich Lage und Intensität der Banden sehr ähnlich. Auf die Analogie mit dem Spektrum des Hyponitrits wurde bereits hingewiesen.

¹⁾ Vgl. die entsprechenden Überlegungen über den Unterschied der Spektren von Nitromethan und Methylnitrit in III. ²⁾ Dargestellt nach A. ANGELI.

Gazz. chim. Ital. **26** (1896) 18. ³⁾ Dargestellt nach J. SAND und F. SINGER, Liebigs Ann. Chem. **329** (1903) 190.

Es handelt sich also beim Methylnitrosohydroxylamin nicht um eine echte Nitrosoverbindung, ebensowenig wie bei allen den untersuchten Verbindungen echte Azoverbindungen vorliegen. Die Kopplung der elektromeren Strukturen macht in allen Fällen eine Zuordnung der

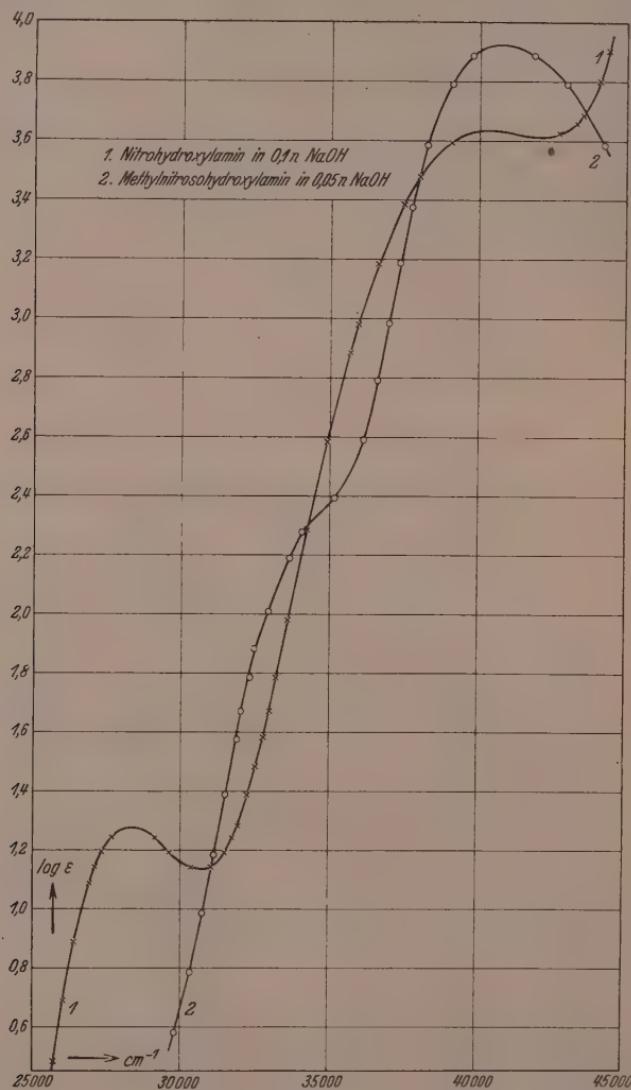


Abb. 7.

beobachteten Banden zu den Chromophoren $-N=O$ bzw. $-N=N-$ unmöglich, im Gegensatz etwa zum Nitrosobenzol, wo die Zuordnung trotz der Konjugation der chromophoren Gruppen eindeutig ist. Letzteres tritt offenbar immer dann ein, wenn eine der elektromeren Grenzstrukturen energetisch so bevorzugt ist, daß sie praktisch allein für den stationären Zustand des Moleküls verantwortlich gemacht werden muß.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln für das während der Untersuchung verwendete lichtelektrische Spektralphotometer zu großem Dank verpflichtet.

Tübingen, Physik. Chem. Abt. des chemischen Instituts der Universität.

Das Trennrohr¹⁾.

III. Gewinnung von je 2·5 Liter der reinen Isotope ^{22}Ne und ^{20}Ne .

Von

G. Dickel und K. Clusius.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 12. 10. 40.)

In der Einleitung wird eine Zusammenstellung der wichtigsten am Neon ausgeföhrten Trennversuche gegeben. Anschließend wird die Schwierigkeit, bei den meisten Isotopen trennverfahren mit reinen Gasen arbeiten zu müssen, erörtert; durch die Einrichtung von Endtrennrohren können auch Gase, die einige Permille Verunreinigungen enthalten, mit guter Ausbeute zerlegt werden.

Aus Neon, das 1% N_2 und 1% He enthält, werden in einer 29 m langen Trennanlage 2·5 l ^{22}Ne und in einer 15 m langen Trennanlage ebensoviel ^{20}Ne rein abgespalten. Folgende Atomgewichtswerte werden beobachtet:

	Leichte Seite	Schwere Seite
1. Atomgewicht theoretisch	19·99 ₃	21·99 ₃
2. Atomgewicht (gef. Dichte)	20·00 ₅	22·02 ₀
3. Atomgewicht (gef. im Massenspektrum von MATTAUCH und Mitarbeitern)	19·99 ₆	21·98 ₉
Unterschied 1 gegen 3	0·00 ₃	0·00 ₄
Reinheitsgrad	99·8 % ^{20}Ne	99·7 % ^{22}Ne

Außerdem werden 2 l Neon gewonnen, in denen das seltene Isotop ^{21}Ne von 0·27% auf 2·5% angereichert ist.

Einleitung.

1. In der Geschichte der Isotopie kommt den an Neon angestellten Zerlegungsversuchen eine besondere Bedeutung zu. Als im Jahre 1912 J. J. THOMSON einen Kanalstrahlenapparat geschaffen hatte, mit dem Massenunterschiede von 10% noch festgestellt werden konnten, entdeckte er, daß bei der Anwesenheit von Neon im Entladerohr stets neben der Parabel mit der Masse 20 noch eine schwächere auftrat, der die Masse 22 zukam. Da die Möglichkeit einer Bildung von NeH_2 ausgeschlossen schien, gab es im Hinblick auf die erhebliche Abweichung des Neonatommengewichts 20·18₃ von der Ganzzahligkeit nur eine Erklärungsmöglichkeit. Neon mußte offenbar in zwei identischen, aber in der Masse unterschiedlichen Atomsorten vorkommen.

¹⁾ Das Trennrohr I und II. K. CLUSIUS und G. DICKEL, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 397 und 451.

Dieser ungewöhnliche Gedanke brachte einen neuen Zug in die Beurteilung des periodischen Systems; denn folgerichtig war nun die Erscheinung der Isotopie als eine allgemeine Eigenschaft der Elemente anzusprechen, während sie vorher auf die wenigen, damals bekannten radioaktiven Stoffe und das Blei beschränkt blieb.

Heute wissen wir, daß Neon sogar drei stabile Isotope besitzt. Es sind dies die Reinelemente ^{20}Ne , ^{21}Ne und ^{22}Ne , die sich mit 90·00 %, 0·27 % und 9·73 % an der Zusammensetzung beteiligen. Zur Trennung dieser Komponenten sind zahlreiche Versuche unternommen worden, denn der große prozentuale Massenunterschied der beiden häufigsten Isotopen von 10 % und die chemische Trägheit des Elements sind für ein solches Vorhaben besonders günstig. Auch heute noch zieht man gern die Trennung der Neonisotope zur Prüfung eines Trennverfahrens heran, wie schon der Überblick in Tabelle 1 über die wichtigsten in dieser Richtung angestellten Versuche und die dabei erhaltenen Ergebnisse lehrt. Wir haben dabei alle Vorschläge, die nicht Gegenstand einer ernsthaften Prüfung gewesen sind, nicht mit aufgenommen.

2. Zuerst versuchte ASTON durch fraktionierte Desorption des in flüssiger Luft an Holzkohle adsorbierten Gases eine Zerlegung in einen schweren und einen leichten Anteil herbeizuführen¹⁾. Nachdem das Gas durch 3000 Fraktionen gegangen war, konnte nicht die mindeste Trennung festgestellt werden. Darauf verwendete er die Diffusion durch Tonrohre als Zerlegungsprinzip und erhielt durch eine sehr umständliche Arbeit aus 100 cm³ Neon endlich zwei Fraktionen vom Atomgewicht 20·15 und 20·28. Ein automatisch arbeitender Apparat, der die ermüdende Wiederholung derselben Handgriffe dem Beobachter abnahm, leistete allerdings sehr viel weniger, obwohl der einzelne Zerlegungsvorgang viele tausend Male stattfand. Es ist kaum ein Zweifel möglich, daß ASTON damals eine geringe Anreicherung der leichten bzw. schweren Komponente wirklich erzielen konnte, wenn auch diesen ersten Versuchen noch die eigentliche Überzeugungskraft abging. Er machte daher den Vorschlag, Luftproben aus der Stratosphäre herabzuholen und das darin befindliche Neon auf seine Dichte hin zu untersuchen. Im Schwerefeld der Erde muß in der Nähe der Erdoberfläche das schwere Isotop gegenüber dem leichteren angereichert sein. Solche Versuche sind bisher kaum

1) F. W. ASTON, „Isotope“, Hirzel Leipzig 1923.

Tabelle 1. Historische Übersicht über die wichtigsten Versuche zur Trennung der Ne -Isotope.
Atomgewicht des normalen Ne : 20·183.

Jahr	Autor	Verfahren	Erreichte Trennung	Getrennte Menge	Zitat
1913	F. W. ASTON	Diffusion durch Tonröhren	20·15	$\sim 2\cdot5 \text{ cm}^3$	Isotope, Hirzel 1923.
1931	W. H. KEESEM u. H. VAN DIJK	Rektifikation von Neon 19 Böden in der Säule	20·14	20·23 einige Liter	Proc. Acad. Amsterdam 34 (1931), 42 und Comm. Leiden 213 a.
1933/34	W. H. KEESEM, H. VAN DIJK u. J. HAANTJES	Bektfikation von Neon 60 Böden in der Säule	20·09 ₁	leicht 4 l schwer 5 l	Physica 1 (1933/1934) 1109 und Comm. Leiden 239 b.
1935	W. H. KEESEM und J. HAANTJES	14-fach wiederholte Rekti- fikation in 3 Säulen mit 60, 55 und 85 Böden	20·04 ₃	je etwa 4 l	Physica 2 (1935) 981 und Comm. Leiden 239 b.
1932	G. HERTZ	Diffusion durch Tonröhren im Gegenstrom bei kleinem Druck; 24 Trennglieder	20·00 (rein dar- gestellt)	21·43 (bei zweimaliger Anwendung des Verfahrens)	schwer $\sim 4 \text{ cm}^3$
1933	H. HARMSEN	Diffusion durch Tonröhren verbesserter Bauart; 24 Trennglieder	20·00 (rein dar- gestellt)	21·97 (bei mehrfacher Wiederholung des Verfahrens)	Z. Physik 82 (1933) 589.
1934	H. HARMSEN, G. HERTZ und W. SCHÜTZE	Teilweise größere Pumpen und Tonrohre; 48 Trenn- glieder		Praktisch völlige Trennung von ^{20}Ne und ^{22}Ne	gering. Z. Physik 90 (1934) 703. keine Zahlenangabe
1936	H. BARWICH	Diffusion durch strömenden Quecksilberdampf in 48 HERTZSchen Diffusions- pumpen		völlige Trennung von ^{20}Ne und ^{22}Ne	keine Mengen- angabe
1938	K. CLUSIUS und G. DICKEL	Trennrohr; Thermodiffusion, im Gegenstrom	—	20·62	10 cm^3
1939/40	W. W. WATSON	Trennrohr; Thermodiffusion im Gegenstrom	20·05	20·32	Naturwiss. 26 (1938) 546. schw. Seite 20 cm^3
1939/40	G. DICKEL und K. CLUSIUS	Thermodiffusion im Gegenstrom	20·00	22·02	leichte Seite 300 cm^3 Physic. Rev. 57 (1940) 898. je 25 l
					Diese Arbeit

ausgeführt worden und ASTON selbst hat die Frage nach der Isotopie der nichtradioaktiven Elemente auf einem weniger abenteuerlichen Wege und umfassender mit dem Massenspektrographen entschieden.

3. Auf ganz anderer Grundlage versuchten KEESEN und seine Mitarbeiter eine Trennung der Neonisotope zu erreichen. Falls die Materie mit Nullpunktsenergie behaftet ist, muß das leichtere Neonisotop einen etwas größeren Dampfdruck als das schwere besitzen. Dieser Unterschied ist sicher klein und kann daher für eine Trennung erst durch vielfache Wiederholung von Verdampfung und Kondensation wirksam werden, wie es in einer Rektifikationssäule geschieht. Da der Siedepunkt des Neons schon bei $27^{\circ}2$ abs. liegt, mußte als Kühlmittel flüssiger Wasserstoff verwendet werden. Die Länge der Untersuchungsdauer und die Größe der notwendigen Trennsäule machten einen ungewöhnlichen Aufwand an Geld, Hilfsmitteln und Personal erforderlich, wie ihn nur das Leidener Kälteinstitut besitzt. Der erste Versuch von KEESEN und VAN DIJK kostete 200 l flüssigen Wasserstoff und lieferte eine Verschiebung des Atomgewichts, die wohl sicher war, aber hinter der von ASTON angegebenen noch zurückblieb. Darauf wurde die Trennsäule vergrößert und ihre thermischen Eigenschaften gleichzeitig verbessert; jetzt gelang es, mit einem Verbrauch von 300 l flüssigem Wasserstoff mehrere Liter Gas von leichter und schwerer Fraktion mit einem Atomgewichtsunterschied von 0·46 Einheiten zu erhalten. Durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens erzielten KEESEN und HAANTJES schließlich 1935 eine Verschiebung um 1·11 Atomgewichtseinheiten, wozu schätzungsweise 3500 l flüssiger Wasserstoff notwendig waren. So wertvoll diese Ergebnisse für einen Nachweis der Existenz der Nullpunktsenergie auch waren, so hat sich mit diesem Verfahren eine völlige Trennung der Neonisotope trotz der außerordentlichen Anstrengungen doch nicht erzwingen lassen.

4. Dies sollte zuerst mit einer Diffusionsmethode gelingen. Schon 1922 veröffentlichte HERTZ eine Anordnung zur Scheidung von Helium und Neon durch Diffusion in strömendem Wasserdampf und erwähnte die Möglichkeit, mit ihm auch die Neonisotope zu trennen; über eine Durchführung derartiger Versuche ist jedoch nichts bekannt geworden¹⁾. 10 Jahre später gab er ein neues Verfahren bekannt, bei dem die verschiedene Effusionsgeschwindigkeit für ^{22}Ne und ^{20}Ne

¹⁾) G. HERTZ, Physik. Z. **23** (1922) 433. Z. Physik **19** (1923) 35.

aus den Poren von Tonröhren benutzt wurde, während Quecksilberdampfstrahlpumpen das Gas nach dem Gegenstromprinzip in Umlauf hielten. Mit dieser Anordnung, die bald von anderen Forschern nachgebaut wurde, gelang 1932 die Abtrennung von reinem ^{22}Ne sowie später die Anreicherung einer Anzahl Isotope anderer gasförmiger Elemente. HERTZ hat 1934 die Verwendung der Tonrohre, die im Betrieb durch Adsorptionseffekte Unzuträglichkeiten mit sich brachten, umgangen und als Diffusionsdiaphragma strömenden Quecksilberdampf benutzt, wodurch der Trennfaktor und die Trenngeschwindigkeit erheblich verbessert wurden.

Trotzdem betragen die erhaltenen Mengen der Reinelemente ^{22}Ne und ^{20}Ne nur wenige Kubikzentimeter und reichten gerade zu spektroskopischen Untersuchungen aus. Eine Darstellung in Mengen, wie sie für viele physikalisch-chemische Probleme erwünscht sind, wäre nach der HERTZSchen Methode äußerst langwierig und kostspielig gewesen. Tatsächlich beleuchtet ein qualitativer Vergleich des HERTZSchen und KEESOMSchen Verfahrens besser als jede rechnerische Bilanz die Lage, in der sich die Isotopentrennung damals befand: Entweder erreichte man eine gute Trennschärfe und mußte mit kleinen getrennten Mengen vorlieb nehmen, oder man erhielt größere Mengen, konnte dann aber nicht die Gewinnung der reinen Komponenten verlangen. Außerdem waren die Anlage- und Betriebskosten hoch.

5. Diese Lücke ist nun durch das Trennrohrverfahren geschlossen worden. Wir haben die Neonisotope ^{20}Ne und ^{22}Ne in der früher beschriebenen Anlage, mit der die Cl -Isotope geschieden wurden¹⁾, rein abgetrennt und von jedem der beiden Reinelemente 2·5 l Gas von Atmosphärendruck gewonnen. Über die dabei gemachten Erfahrungen und die Einführung einer für den Betrieb wesentlichen Verbesserung soll im folgenden berichtet werden.

Versuchsmaterial.

1. Das für die Untersuchung verwendete Neon wurde uns von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen entgegenkommenderweise kostenlos zur Verfügung gestellt. Insgesamt hatten wir einen Vorrat von 80 l Neon, von denen etwa 70 l zur Durchführung der Trennung herangezogen wurden. Das Gas bestand zu 98% aus Neon und ent-

¹⁾ K. CLUSIUS und G. DICKEL, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 451.

hielt noch rund 1% Helium und 1% Stickstoff. Es war die Frage, ob man es unmittelbar verwenden oder erst noch einer Reinigung unterziehen sollte.

Geringe im Ausgangsgas vorhandene Verunreinigungen machen sich bei jeder physikalischen Isotopentrennung störend bemerkbar. Gewöhnlich ist der Trennfaktor zwischen Ausgangsgas und den beigemengten Verunreinigungen wenigstens um 1 bis 2 Zehnerpotenzen größer als der zwischen den zu trennenden Isotopen. Infolgedessen reichern sich auf der leichten bzw. schweren Seite die Verunreinigungen schnell an und verschleieren den gesuchten Trenneffekt gewöhnlich vollständig.

Der nächstliegende Gedanke ist der, daß man das Ausgangsgas gut zu reinigen sucht. Auf diesem Weg wird sich auch wirklich in vielen Fällen eine erhebliche Verminderung der Störungen erreichen lassen. Es ist aber fast unmöglich, sie ganz auszuschalten, zumal die Maßnahme, von extrem reinen Gasen auszugehen, nur bedingten Wert besitzt. Denn von den Rohrwandungen und aus dem Hahnfett der Apparatur werden immer wieder Fremdgase abgegeben, die sich allmählich doch bemerkbar machen. Handelt es sich weiter um die Abtrennung eines seltenen Isotops, so ist die laufende Darstellung einer großen Menge eines bestimmten Gases erforderlich und seine Gewinnung verlangt um so reichlichere Mittel an Einrichtungen, Personal und Geld, je reiner es sein soll. Denkt man z. B. an die Isolierung des Kohlenstoffisotops ^{13}C aus Methan oder Kohlenoxyd, so sind zur Abscheidung einiger Liter $^{13}CH_4$ bzw. ^{13}CO mehrere Kubikmeter Ausgangsgas notwendig. Falls dieses wirklich eine 100%ige Reinheit aufweisen muß, wird die Gewinnung seltener Isotope für die meisten Laboratorien in das Reich der Wünsche entrückt.

Übrigens stören Fremdgase im Ausgangsgas mehr bei der Überwachung des Trennvorganges als im fertigen Endprodukt. Aus diesem können sie durch physikalische oder chemische Verfahren nach beendeter Trennung in einem einmaligen Arbeitsgang leicht entfernt werden. Es ist aber sehr unbequem und umständlich, wenn jede für die Betriebsanalyse entnommene Gasprobe von den beigemengten Verunreinigungen, deren Natur man manchmal nur vermutungsweise kennt, erst befreit werden muß.

2. Zur Behebung dieser Schwierigkeiten haben wir folgenden Kunstgriff verwendet, der sich ausgezeichnet bewährte und uns vollständig der Mühe enthob, das aus der Fabrik kommende Ausgangsgas

zu reinigen oder die Analysenproben vor der Untersuchung besonders zu säubern. Wir nutzten einfach den Umstand aus, daß der Trennfaktor des Neons gegen Helium und Stickstoff sehr groß ist; daher enthält das Trennrohr in einiger Entfernung von den Trennrohrenden die Verunreinigungen nicht mehr in merklicher Konzentration. Die Hauptmasse des Gases reinigt sich so im Betrieb ganz von selbst und man braucht die für die Analyse bestimmte Probe nur in geeignetem Abstand von den Trennrohrenden abzuziehen, damit sie unmittelbar für eine spektroskopische Prüfung oder Gasdichtebestimmung verwendet werden kann. Aus den auf S. 58 besprochenen Gründen ist es vorteilhaft, die Trennrohrabschnitte, in denen die Verunreinigungen sich anreichern, gesondert zu beheizen. Wir wollen in Zukunft solche Trennrohre Endtrennrohre nennen.

3. Das von UREY und seinen Mitarbeitern entwickelte Verfahren, Isotope durch chemische Austauschreaktionen anzureichern, wird durch die Anwesenheit von Verunreinigungen naturgemäß nicht beeinträchtigt. Dieser Umstand ist dem einen von uns (CLUSIUS) öfter entgegengehalten worden, wobei die Auffassung vertreten wurde, daß das chemische Verfahren die übrigen eigentlich überflüssig gemacht hätte. So liegen die Verhältnisse nun nicht. Wirklich durchschlagende Ergebnisse sind bisher erst beim Stickstoff erzielt worden, bei dem das Isotop ^{15}N von 0'38% auf 72'8% angereichert werden konnte. Aber die Durchführung auch dieses Verfahrens übersteigt die Möglichkeiten der meisten Laboratorien, ganz abgesehen davon, daß seltnere Elemente oder Edelgase und Quecksilber so nicht zu trennen sind. Verbrauchte doch UREY bis zur Einstellung des stationären Zustandes insgesamt 2'3 Tonnen Ammonnitrat und 1'2 Tonnen Ätznatron — erst dann konnten täglich 2'2 g Stickstoff mit 70% ^{15}N bei einem weiteren Tagesaufwand von 78 kg Ammonnitrat und 40 kg Ätznatron entnommen werden¹⁾! Ein anderes Bild würde sich ergeben, wenn eine chemische Fabrik sich entschließen könnte, eine solche Anlage ihrem Betrieb einzugliedern, da dann das anfallende Ammoniak und der als Nebenprodukt gebildete Natronsalpeter nicht verloren zu gehen brauchten; der biologischen Forschung würde damit ein hervorragender Dienst erwiesen werden, zumal das Hilfsmittel der Isotopie zur Ergründung des Stoffwechsels bei Tier und Pflanze bislang keineswegs voll ausgenutzt wird.

Analysenmethoden/

1. Wie bei unserer Arbeit über die Trennung der Chlorisotope wurden wieder Dichtemessungen mit einer I. G. Schwebewaage zur Verfolgung des Trennvorganges herangezogen. Die Schwebedrucke lagen für die Neonproben in der Gegend vom 70 mm Hg. Als Vergleichsgas wurde meist trockene, kohlendioxydfreie Luft benutzt, wobei

¹⁾ Das geht unmittelbar aus den von H. G. THODE und H. C. UREY, J. chem. Physics 7 (1939) 34, angegebenen Betriebsdaten hervor.

wegen des geringen Schwebedruckes von 50 mm *Hg* die Abweichungen vom idealen Gaszustand zu vernachlässigen sind. Für das Molgewicht der Luft wurde unter diesen Bedingungen der Wert 28·96₁ angenommen. Da die Drucke auf $\pm 0\cdot02$ mm abgelesen wurden, sind die Atomgewichte etwa auf $\pm 0\cdot02$ Einheiten genau gemessen; das entspricht einem mittleren Fehler von $\pm 1\%$ ^{20}Ne bzw. ^{22}Ne . Wir haben von einigen Proben die Dichte nochmals untersucht, nachdem sie mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff gereinigt waren. Dabei wurde kein Unterschied gefunden, der nicht durch die Fehlergrenze der Dichtemessung hätte erklärt werden können.

2. Um ganz sicher zu gehen, baten wir wiederum Herrn Prof. MATTAUCh in Berlin, unsere Gasproben auf ihre isotopen Reinheit hin zu prüfen. Für die bereitwillige Ausführung dieser Analyse möchten wir auch hier herzlich danken, denn diese Kontrolle der Gaswaage ist für die Beurteilung unserer Endergebnisse von großem Wert.

3. Rechnet man das physikalische Atomgewicht mit dem Faktor 0·999725 auf die chemische Skala um, so erhält man folgende Atomgewichte für die drei Neonisotope¹⁾:

	^{20}Ne	^{21}Ne	^{22}Ne
physikalisch	19·9989	20·9997	21·9986
chemisch	19·9934	20·9939	21·9926

Die Atomgewichte sind sehr nahe ganzzahlig, da der Massendefekt beim Neon nur einen kleinen Wert hat.

Trennversuche.

Wir benutzten die gleiche Anlage, die wir zur Isolierung der Chlorisotope aufgebaut hatten, obwohl die Abmessungen der Anordnung zur Neontrennung nicht besonders geeignet waren. Im allgemeinen ist nach unseren früher mitgeteilten Ergebnissen eine passende Wahl von Rohrdurchmesser, Rohrlänge und Heiztemperatur für jedes Gas wünschenswert. Doch ist es eine Stärke des Trennrohrverfahrens, daß auch abweichende Dimensionierungen noch gute Resultate liefern, wenn sich auch mit zufällig vorhandenen Mitteln keine große Wirtschaftlichkeit hinsichtlich der Energieausbeute erzielen läßt. Eine Bilanz über den Energieverbrauch bei der Trennung haben wir bereits an anderer Stelle veröffentlicht²⁾.

¹⁾ Siehe z. B. O. HAHN, S. FLÜGGE und J. MATTAUCh, Ber. dtsch. chem. Ges. 73 (1940) 1. ²⁾ G. DICKEL und K. CLUSIUS, Naturwiss. 28 (1940) 461.

a) Abtrennung von ^{22}Ne .

1. Die Schaltung zur Abtrennung des schweren Neonisotops ist auf Abb. 1a wiedergegeben, aus der auch die in den einzelnen Rohren eingehaltenen Drahttemperaturen zu ersehen sind. Man beachte,

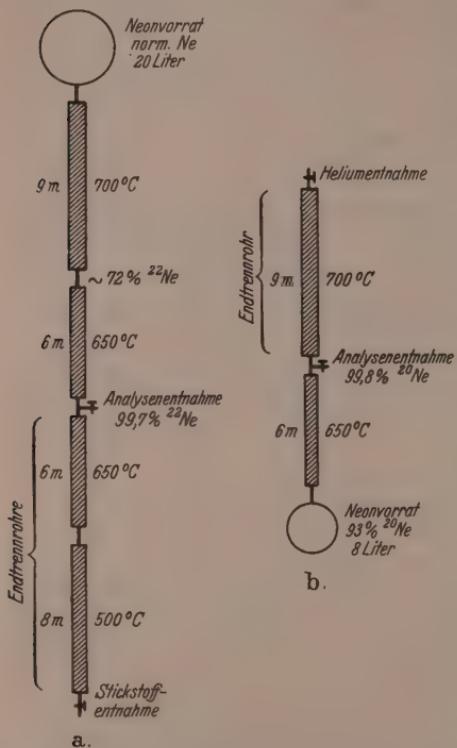


Abb. 1. Schematische Anordnung der Trennröhr bei der Isolierung von ^{22}Ne (a) und ^{20}Ne (b). Die angegebenen Prozentzahlen bedeuten die Zusammensetzung des Rohrinhaltes an den betreffenden Stellen der Anlage.

2. Das 9-m-Rohr hatte einen Durchmesser von 12·8 mm, die übrigen Rohre einen solchen von 8·4 mm. Dieser Umstand wirkte sich auf die Abscheidung des schweren Neonisotops günstig aus, da der Transport nach unseren früheren Untersuchungen biquadratisch mit dem Rohrradius ansteigt; er war dadurch im 9-m-Rohr um das $(12\cdot8/8\cdot4)^4 = 5\cdot4$ fache für dieselbe Konzentration gegenüber den an-

daß das 8-m-Rohr, das hier mit dem darüberliegenden 6-m-Rohr als Endtrennrohr dient, nicht so stark geheizt werden darf wie die übrige Anlage. Durch die Abscheidung des Stickstoffes am unteren Ende des 8-m-Rohres wird nämlich die Wärmeleitfähigkeit des Gasinhaltes auf die Hälfte herabgesetzt. Das untere Heizdrahtende gerät also, selbst wenn es vorher nicht sichtbar glühte, in helle Rotglut und würde leicht durchschmelzen, wenn man anfänglich eine zu hohe Heizspannung einstellt. Übrigens kann man, wie wir es schon früher an anderen Gasgemischen beschrieben haben, das Fortschreiten der Stickstofftrennung an dem täglichen Höherrücken der Glühzone verfolgen. Von Zeit zu Zeit konnte der angesammelte Stickstoff am unteren Ende teilweise abgelassen werden, ohne einen Verlust von ^{22}Ne befürchten zu müssen.

schließenden Rohren heraufgesetzt. Die dadurch erreichte Staffelung der Anlage, die wir früher als besonders erwünscht hingestellt haben, ist jedoch noch nicht ausreichend, wie folgende Betrachtung zeigt.

Wie wir in unserer Arbeit I, S. 431 ff., gezeigt haben, können x Teile schwere Fraktion der Zusammensetzung γ_s am Ende eines Trennrohres, in dem die Gasmasse m konvektiv umläuft, entnommen werden:

$$x = \frac{m(\gamma_a - \gamma_h)}{\gamma_s - \gamma_a}.$$

Dabei ist γ_a , die Ausgangskonzentration, identisch mit der Konzentration an der kalten Wand; γ_h die Konzentration an der heißen Wand. Die Differenz $\gamma_a - \gamma_h$ ist dem Trennfaktor k_T und somit $\gamma_a(1 - \gamma_a)$ proportional. Nennt man die Proportionalitätskonstante f , so erhält man für das 9-m-Rohr bzw. für das anschließende 6-m-Rohr unter Berücksichtigung des aus Tabelle 2 für das schwere Ende des 9-m-Rohres gefundenen durchschnittlichen Atomgewichts 21·4, entsprechend $\gamma_s = 0\cdot70$ ^{22}Ne , folgende x -Werte:

$$x_{9\text{ m}} = f \cdot \frac{m\gamma_a(1 - \gamma_a)}{\gamma_s - \gamma_a} = f \cdot m \frac{0\cdot08 \cdot 0\cdot92}{0\cdot70 - 0\cdot08} = f \cdot m \cdot 0\cdot119,$$

$$x_{6\text{ m}} = f \cdot \frac{m\gamma_s(1 - \gamma_s)}{5\cdot4(1 - \gamma_s)} = f \cdot m \cdot \frac{0\cdot70}{5\cdot4} = f \cdot m \cdot 0\cdot130.$$

Für das Verhältnis ergibt sich also

$$x_{6\text{ m}} : x_{9\text{ m}} = 1 : 0\cdot91.$$

Berücksichtigt man nun, daß das 9-m-Rohr Gas mit nur 70% ^{22}Ne liefert, so sollte das Verhältnis

$$x_{6\text{ m}} : x_{9\text{ m}} = 1 : 1\cdot43$$

sein, damit die günstigste Staffelung wirksam ist. Der Durchmesser des mit dem Vorrat verbundenen Rohres hätte dann $\sqrt[3]{1\cdot43}/0\cdot91$ mal größer sein, also 14·4 mm und seine Länge etwa 14 m betragen müssen. Sehr viel günstiger wäre dann aber eine Unterteilung in mehrere Staffelrohre gewesen.

Die nähere Arbeitsweise geht aus der Zusammenstellung in Tabelle 2 hervor. Es wurde, sobald zwischen den beiden 6-m-Rohren die Anwesenheit von reinem ^{22}Ne erkannt war, der gesamte Inhalt von dem unteren 6-m- und dem 8-m-Rohr in ein Vorratsgefäß abgefüllt. Die Entnahme wurde dabei durch Ausfrieren mit flüssigem Wasserstoff, bei dessen Siedepunkt Neon einen Druck von nur 37 mm Hg hat, möglichst vollständig gestaltet. Darauf ließen wir durch vorsichtiges Öffnen der Hähne zwischen den beiden 6-m-Rohren bereits an ^{22}Ne angereichertes Gas aus dem oberen Teil der Trennanlage nachströmen und stellten im Vorrat durch Nachfüllen von Ausgangsgas den ursprünglichen Druck wieder her.

Infolge des Gehaltes an Helium, das im Vorratsbehälter quantitativ zurückbleibt, sinkt dort die Dichte unter das Atomgewicht 20. Der Vorrat wurde von Zeit zu Zeit erneuert, um einer zu starken Verarmung an schwerem Isotop vorzubeugen. Dabei wurde das an

Tabelle 2. Verlauf der Abtrennung von ^{22}Ne und ^{20}Ne .

Datum	Vorrat	Atomgewicht		Bemerkungen
		zwischen 6-m-Rohr und 9-m-Rohr	Entnahmestelle für Analysen	
Schwere Seite	20. 10. 39	—	—	Inbetriebnahme
	15. 11. 39	20'11*)	—	—
	21. 11. 39	—	21'98	650 cm ³ entnommen
	1. 12. 39	20'02*)	20'81	—
	15. 12. 39	19'83*)	21'47	—
	19. 12. 39	19'81*)	—	650 cm ³ entnommen und Vorrat erneuert
	5. 1. 40	—	21'12	—
	16. 1. 40	—	21'46	650 cm ³ entnommen und Vorrat erneuert
	30. 1. 40	—	21'38	650 cm ³ entnommen und Trennung beendet
	9. 2. 40	—	—	mit flüssigem H_2 gereinigte Durchschnittsprüfung
Leichte Seite	3. 2. 40	—	—	Inbetriebnahme
	16. 2. 40	—	—	—
	20. 2. 40	—	—	1300 cm ³ entnommen
	1. 3. 40	—	—	1300 cm ³ entnommen und Trennung beendet

*) Verkleinert durch einen Gehalt an Helium.

leichtem Neon auf 93 bis 94 % angereicherte Gas in Kolben abgefüllt, um bei der Gewinnung von ^{20}Ne als Ausgangsmaterial zu dienen.

3. Die massenspektroskopische Untersuchung der schweren Seite ergab folgende Daten:

$$\sim 0'1\% \ ^{20}\text{Ne}, \ 0'2\% \ ^{21}\text{Ne}, \ 99'7\% \ ^{22}\text{Ne}.$$

Daraus berechnet sich das chemische Neonatomgewicht zu 21'98, Einheiten in ausreichender Übereinstimmung mit dem Gasdichtewerte der durch flüssigen Wasserstoff gereinigten Durchschnittsprüfung $22'02 \pm 0'02$.

b) Abtrennung von ^{20}Ne .

1. Die Abtrennung des leichten Isotops gestaltete sich einfach, da das Ausgangsgas bereits 93 bis 94 % ^{20}Ne enthielt. Die Schaltung und die Drahttemperaturen sind in Abb. 1b, der Verlauf des Trennvorganges im unteren Teil von Tabelle 2 angegeben. Helium besitzt eine 3'1 mal größere Wärmeleitfähigkeit als Neon; seine Abscheidung

und ihr Fortschreiten konnte man daher am Aufhören des Glühens des Heizdrahtes in dem 9-m-Rohr bequem verfolgen.

Da bereits am Ende des 6-m-Rohres reines ^{20}Ne abgeschieden wurde, hätte ein Endtrennrohr von 2 m Länge genügt. Die Verwendung des 9-m-Rohres ergab sich aus den Verhältnissen; sie war aber bequem, da das in ihm befindliche Gas im Endzustand aus reinem ^{20}Ne bestand und durch vorsichtige Expansion an der Endnahmestelle in Kolben abgefüllt werden konnte, ohne daß merkliche Heliummengen mitgerissen worden wären.

2. Die Massenanalyse ergab folgendes Resultat:

$$99\cdot8\% \ ^{20}\text{Ne}; <0\cdot1\% \ ^{21}\text{Ne}; <0\cdot0_6\% \ ^{22}\text{Ne}.$$

Ergebnisse.

1. Es wurden je 2·5 l Gas auf der leichten bzw. schweren Seite gewonnen:

	^{20}Ne	^{22}Ne
1. Chemisches Atomgewicht theoretisch	19·99 ₃	21·99 ₃
2. Chemisches Atomgewicht gefunden (Dichte)	20·00 ₅	22·02
3. Chemisches Atomgewicht gefunden (Massenspektrum)	19·99 ₆	21·98 ₉
Differenz 1 gegen 3	[0·00 ₃]	[0·00 ₄]
Reinheitsgrad	99·8% ^{20}Ne	99·7% ^{22}Ne

Damit sind die Neonisotope in reiner Form literweise zugänglich geworden, so daß jetzt nicht nur Untersuchungen ihrer spektroskopischen Eigenschaften, sondern auch Versuche über Kernzertrümmerung, Dampfdruck, Schmelzwärmen usw. an den Reinelementen ^{20}Ne und ^{22}Ne angestellt werden können.

2. Bei der Abtrennung des ^{22}Ne blieb in dem etwa 1 l Gas fassenden Konvektionskreis zwischen dem 6-m-Rohr und 9-m-Rohr sowie in den angrenzenden Teilen ein Gasgemisch zurück, indem sich vorzugsweise das seltene Isotop ^{21}Ne angereichert haben mußte. Eine Probe dieses Gemisches hatte die massenspektroskopische Zusammensetzung:

$$^{20}\text{Ne}:^{21}\text{Ne}:^{22}\text{Ne}=30\cdot4:2\cdot8:66\cdot8.$$

Wir haben davon etwa 2 l abgezogen, um bei späterer Gelegenheit eine weitere Anreicherung des Isotops ^{21}Ne zu versuchen.

Für die dabei zu befolgende Arbeitsweise kann man heute schon folgende Richtlinien aufstellen: Am geeignetsten wird ein kleines Trennrohraggregat mit möglichst hoher Temperaturdifferenz von heißer gegen kalte Wand sein, bei dem man in der Mitte die Neomischung einführt. Das Vorratsgefäß muß so angebracht werden,

daß die zu trennende Gasmenge mit beiden Trennrohren in dauerndem Austausch steht. Man kann dann bevorzugt schweres und leichtes Isotop an den Enden der Trennrohre abziehen, während das durchschnittliche Atomgewicht des Vorrats möglichst in der Nähe von 21 bleibt. Bei dauernd kleiner werdender Gasmenge hält man den Druck in der Anlage durch Nachfüllen von Quecksilber im Vorratsgefäß konstant. Wenn das Gas im Vorrat aufgebraucht ist, sollte der in der Mitte der Trennrohre befindliche Rest die höchstmögliche Anreicherung an dem seltenen Isotop ^{21}Ne zeigen.

Herrn Prof. MATTAUCH sowie seinen Mitarbeitern, den Herren H. EWALD, K. KITTEL und A. KLEMM, sind wir für die Massenanalysen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Mitteln und Apparaten zu großem Dank verpflichtet. Vielen Dank schulden wir auch der Firma Linde für die Edelgasspende.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München.
Oktober 1940.

Berichtigung.

Wir ergreifen die Gelegenheit, um verschiedene Druckfehler in unseren Trennrohrarbeiten I und II zu berichtigen¹⁾:

S. 426. In der Unterschrift zu Abb. 12 muß es heißen: „... (Punkte 745° C, Kreuze 680° C, Kreispunkte 620° C) ...“ statt „... (Punkte 745° C, Kreuze 620° C, Kreispunkte 680° C) ...“

S. 430. In Gleichung (26) muß stehen „ $1/\ln T_h T_k$ “ anstatt „ $\ln T_k T_h$ “. Ebenso ist auf S. 442 in Gleichung (47) und der voranstehenden, sowie in Gleichung (48) wieder „ $1/\ln T_h/T_k$ “ anstatt „ $\ln T_k/T_h$ “ zu setzen; desgleichen noch einmal auf S. 470 in der letzten Gleichung von unten. Unsere Schlußfolgerungen bleiben durch dieses Versehen unberührt.

S. 439 heißt es in der zweiten Zeile von oben: „... Konvektion ...“ und nicht „... Korrektion ...“.

S. 449 heißt die Gleichung im 2. Absatz:



und nicht $\text{„}2^{16}\text{O}^{18}\text{O} \rightleftharpoons ^{18}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}_2\text{“}$.

¹⁾ Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 397 und 451.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 121: Butadien, homogen und in Lösung.

Von

K. Bradač und L. Kahovec.

(Eingegangen am 8. 10. 40.)

Es werden die RAMAN-Spektren von Butadien mit normaler und großer Dispersion nochmals aufgenommen und die Polarisationsverhältnisse bestimmt. Das so verbesserte und erweiterte Versuchsmaterial wird diskutiert. Alle Eigenschaften des Schwingungsspektrums lassen sich zwanglos und vollständig erklären, wenn man annimmt, daß das Molekül in starrer trans-Form vorliegt. — Die Versuche, Änderungen dieser Form für in verschiedenen Mitteln gelöstes Butadien nachzuweisen, verlaufen negativ.

Das RAMAN-Spektrum des Butadiens $H_2C:CH \cdot HC:CH_2$ wurde unseres Wissens bisher nur ein einziges Mal, und zwar vor 10 Jahren von DADIEU und KOHLRAUSCH¹⁾ aufgenommen; doch wurde nur mit ungefiltertem Licht erregt. Vor 3 Jahren haben BARTHOLOMÉ und KARWEIL²⁾ das Absorptionsspektrum im langwelligen (23 bis 3 μ , 450 bis 3300 cm^{-1}) Ultrarot mitgeteilt; aus diesen beiden Beobachtungen, von denen sich die erste auf verflüssigtes, die zweite auf gasförmiges Butadien bezieht, glaubten sie herauslesen zu können, daß in der Mehrzahl (75 %) der Moleküle die beiden Molekühlhälfte gegen einander frei rotieren, während der Rest in trans-Form vorliegt und Pendelschwingungen um die C—C-Achse ausführt.

Uns will scheinen, als ob die Begründung dieser weitreichenden Aussage alles andere als zwingend ist; z. B. ist es eine für die Beweisführung notwendige Voraussetzung, daß die den Deformationsschwingungen der Kette zugeordneten Frequenzen 513 (RAMAN) und 520 (Ultrarot) als entartet angesehen werden. Nichts berechtigt aber zu dieser Ansicht, so lange nicht mindenstens für die RAMAN-Frequenz 513 völlige Depolarisation nachgewiesen wurde.

Angesichts dieser Sachlage schien es uns von Interesse, einerseits die Aufnahmen des RAMAN-Spektrums mit verbesserten Mitteln zu

¹⁾ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1637.

²⁾ E. BARTHOLOMÉ und J. KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 442.

wiederholen, andererseits die Polarisationsverhältnisse desselben zu bestimmen. Endlich stellten wir uns die Aufgabe außer der homogenen Substanz auch Butadien in Lösungen zu spektroskopieren, da von chemischer Seite die Vermutung geäußert wurde, daß die Molekülform je nach dem Lösungsmittel verschieden sein könnte.

Die Möglichkeit zu dieser Untersuchung wurde uns geboten durch die freundliche Überlassung einer größeren Menge stabilisierten Butadiens im verflüssigten Zustand seitens der I. G. Leverkusen; wir sprechen Herrn Dr. OTTO BAYER unseren besten Dank aus. Gleicherweise haben wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für ein Forschungsstipendium (L. K.) zu danken.

I. Das RAMAN-Spektrum des homogenen Butadiens.

Vor den Aufnahmen wurde die Substanz jeweils vom Stabilisator abdestilliert. Es wurden auf den Platten Nr. 3127 und 3170 Aufnahmen mit Filter (nur das blaue *Hg*-Triplet erregt), auf Nr. 3155 eine Aufnahme mit Filter „C“ (unterdrücktes Ultraviolett) gemacht und die Ergebnisse mit den seinerzeit ohne Filter auf Pl. 272 erhaltenen kombiniert. Endlich wurde eine Aufnahme im großen Zeiß-Apparat (mit hoher Dispersion) durchgeführt. Aus den bei normaler Dispersion gemessenen 41 Streulinien wurde das folgende RAMAN-Spektrum abgeleitet.

513 (4), 907 (2b), 1200 (4), 1276 (4), 1303 (2), 1437 (4), 1635 (10),
3000 (5), 3088 (1).

Darin ist die Linie 1303 (2) gegenüber der ersten Aufnahme neu hinzugekommen; von *Hgk* erregt trat sie zwar auch schon auf Pl. 272 auf, wurde aber damals nicht zugeordnet, da die analoge Linie *Hge*-1303 wegen Überdeckung mit *Hgk*-3088 unsicher war. Außer den oben angegebenen gesicherten Linien wurden noch, jedoch nur von *Hge* erregt, die folgenden sehr schwachen und in ihrer Realität nicht ganz gesicherten Frequenzen auf mehreren Aufnahmen gefunden.

344 (00b), 600 (00), 717 (00), 1021 (0), 1763 (0).

Bei der Aufnahme mit großer Dispersion ergab sich erstens, daß die breite und verwischte Linie 907 (2b) deutlich aufspaltet in 899 (1) und 914 (2), und daß zweitens wiederum Andeutungen für Linien bei 338, 1030 und 1782 sich bemerkbar machen; dagegen konnten trotz der für das Auffinden schwacher Linien günstigen Verhältnisse die Frequenzen 600 und 717 nicht bestätigt werden.

Tabelle 1. Polarisationsverhältnisse im RAMAN-Spektrum des Butadiens.

ω	Mittelwerte		Pl. 536		Pl. 537	
	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
513 (4)	0·41	25	0·41	25	p	—
907 (2b)	0·82	11	0·81	11	0·83	11
1200 (4)	0·43	37	0·44	33	0·42	41
1276 (4)	0·25	32	0·22	28	0·29	35
1303 (2)	p	—	—	—	p	—
1437 (4)	0·42	24	0·46	22	0·39	25
1635 (10)	0·18	161	0·17	161	0·19	161
3000 (5)	p	—	p	—	p	—

Mit der REITZSchen¹⁾ Apparatur wurden ferner zwei Polarisationsmessungen ausgeführt. Pl. 536 wurde 24, Pl. 537 wurde 13 Stunden exponiert. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Einzelmessungen für $\varrho = i(\sigma)/i(\pi)$ und für $J = i(\sigma) + i(\pi)$ (die I-Werte sind an der Frequenzstelle 1635 aneinander angeglichen) sowie die Mittelwerte zusammengestellt. Die wichtigste Aussage dieser Tabelle ist die, daß außer der depolarisierten Doppellinie 907 (2b) alle anderen polarisiert sind.

Da also $\omega = 513$ eine polarisierte Linie ist, kann sie nicht zu einer entarteten Schwingung gehören und es entfällt damit der Hauptgrund für die Annahme freier Rotation, bei der sich die Kohlenstoffkette im Mittel über die Lebensdauer eines Schwingungsquants wie eine lineare Kette verhält und entartete Knickschwingungen aufweist. Andererseits sind depolarisierte Linien vorhanden, woraus folgt, daß mindestens ein Symmetrieelement, im vorliegenden Fall also mindestens eine Symmetrieebene vorhanden sein muß. Das Molekül kann dann nur entweder in der cis- oder in der trans-Form vorliegen oder es können beide Formen vertreten sein. Alle Atome liegen in einer und derselben Ebene.

Zu dem 10-atomigen Molekül gehören insgesamt 24 Schwingungsformen; bezeichnet man die Kettenfrequenzen mit ω und Γ , je nachdem die Schwingungen in der Molekülebene oder senkrecht zu ihr erfolgen, und bezeichnet man die CH-Frequenzen mit $\nu(CH)$, $\delta(CH)$, $\gamma(CH)$, je nachdem ob es sich um Valenz- oder um Deformationsschwingungen in der Ebene und senkrecht zur Ebene handelt, dann teilen sich die 24 erwarteten Frequenzen ein in:

$$\Gamma + 5\omega_i + 6\gamma(CH) + 6\delta(CH) + 6\nu(CH).$$

¹⁾ A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) 33 (1936) 368; 38 (1937) 275.

Im Frequenzgebiet unter 1700 cm^{-1} sind dann für die cis-Form (alle Schwingungen sind aktiv im RAMAN-Spektrum) 18 Frequenzen zu erwarten, wogegen nur 9 oder 10 gesicherte beobachtet wurden. Schon dieser Befund spricht gegen das Vorhandensein der cis-Form, sei es allein oder neben der trans-Form. Noch stärkere Hinweise erhält man durch Heranziehung der Absorptionsmessung (vgl. Tabelle 3). Es ist zwar nicht so, daß man, so wie BARTHOLOMÉ und KARWEIL, auf Grund der Beobachtung von vornherein behaupten könnte, daß „die Hälfte der Banden nur im Ultrarot, die andere nur im RAMAN-Effekt aktiv ist“. Denn, wie Tabelle 3 zeigt, fallen mindestens drei von acht Ultrarot-Grundschwingungsbanden (Nr. 14, 16, 18) so nahe mit RAMAN-Linien zusammen, daß man nicht sagen kann, ob der geringe Frequenzunterschied reell oder auf die ungenaue Frequenzbestimmung bei der Absorptionsmessung zurückzuführen ist. Jedoch zeigt Tabelle 3, daß es mindestens fünf polarisierte RAMAN-Linien (Nr. 6, 8, 9, 10, 12) gibt, die in Absorption nicht beobachtet wurden. In der zur cis-Form gehörigen Symmetriegruppe C_{2v} sind aber alle polarisierten RAMAN-Linien auch aktiv im Ultrarot. Somit gelangt man zu dem Schluß, daß das Butadienmolekül in der trans-Form vorliegt, die zur Symmetriegruppe C_{2h} (nicht zur „Symmetrieklasse S_2 oder i “, wie BARTHOLOMÉ und KARWEIL annehmen) gehört. Die Symmetrieeigenschaften der zu erwartenden 24 Schwingungsformen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.
Symmetrieeigenschaften der Schwingungen von trans-Butadien.

Klasse	Symmetriegruppe C_{2h}			Auswahl	Abzählung der Ketten- und CH-Schwingungen						
	C^z	σ_z	i		p	ia	ω_1	ω_2	ω_3	$3\delta(\text{CH})$	$3\nu(\text{CH})$
A_g	s	s	s		p	ia					
A_u	s	as	as		v	M_z	Γ			$3\gamma(\text{CH})$	
B_g	as	as	s		dp	ia				$3\gamma(\text{CH})$	
B_u	as	s	as		v	M_{\perp}	ω_4	ω_5		$3\delta(\text{CH})$	$3\nu(\text{CH})$

Für die Zwecke der Zuordnung der beobachteten Frequenzen (Tabelle 3) zu den Schwingungsformen dient erstens der Vergleich mit den Forderungen von Tabelle 2 und zweitens die Erwartung, die man bezüglich der Frequenzhöhen aussprechen kann. Es hat z. B. BURKARD¹⁾ die ebenen Schwingungen verschieden gewinkelter Vierer-

1) O. BURKARD, Proc. Indian Acad. 8 (1938) 365.

ketten $O:CH \cdot HC:O$ mit konjugierter Doppelbindung nach den Formeln des einfachen Valenzkraftsystems (S.R.E. Erg.-Bd. S. 67/68, Nr. 10 und 11) mit den Konstanten $F(C \cdot C) = 4.45$; $f(C:O) = 10$; $d = 0.4 \cdot 10^5$ Dyn/cm, $M(C+H) = 13$; $m(O) = 16$ gerechnet. Wenn dies auch nicht ganz dem vorliegenden Fall entspricht, so erhält man bei dem Näherungscharakter des ganzen Verfahrens doch ungefähre Erwartungswerte. Für $\beta = 71^\circ$ interpoliert man aus seinen Kurven: $\omega_1(C:C) = 1620$; $\omega_2(C \cdot C) = 1090$; $\omega_3 = 390$; $\omega_4(C:C) = 1540$; $\omega_5 = 310$. ω_3 und ω_5 sind Deformations-, ω_1 , ω_2 und ω_4 Valenzschwingungen der Kette; bemerkenswert ist, daß die Rechnung in diesem Falle $\omega_4 < \omega_1$ liefert, während es sonst meist umgekehrt ist.

Was die zu erwartenden CH -Frequenzen anbelangt, so sei auf die in den Vinylderivaten, und zwar speziell in $H_2C:CH \cdot CH_3$ (Diskussion bei KAHOVEC und KOHLRAUSCH¹⁾) auftretenden Werte verwiesen:

$$\begin{aligned} \gamma(CH) &\sim 600?; \quad \gamma(CH) \sim 900; \quad \gamma(CH) \sim 1000; \quad \delta(CH) \sim 1100 (?); \\ \delta(CH) &\sim 1300; \quad \delta(CH) \sim 1420; \quad \nu(CH) \sim 3000; \quad \nu(CH) \sim 3080; \\ &\quad \nu(CH) \sim 3100. \end{aligned}$$

Bei der Kopplung zweier Vinylgruppen zum Butadienmolekül treten diese Frequenzen infolge Resonanzaufspaltung doppelt auf und sind zur Hälfte RAMAN-, zur Hälfte Ultrarotaktiv (Tabelle 2).

Tabelle 3. Deutung des Schwingungsspektrums von Butadien.

RAMAN	Zuordnung	Ultrarot	Zuordnung
1. 340 (00, ?)	A_u ? Γ ?		
2. 513 (4, 0'41)	A_g ω_3	14. 520 (20)	B_u ω_5
3. 899 (1, dp)	B_g $\gamma(CH)$	15. 665 (1)	A_u $\gamma(CH)$
4. 914 (2, dp)	B_g $\gamma(CH)$	16. 912 (100)	A_u $\gamma(CH)$
5. 1025 (0, ?)	B_g $\gamma(CH)$	17. 1010 (70)	A_u $\gamma(CH)$
6. 1200 (4, 0'43)	A_g ω_2		
7. 1276 (4, 0'25)	A_g $\delta(CH)$	18. 1285 (2)	B_u $\delta(CH)$
8. 1303 (2, p)	A_g $\delta(CH)$	19. 1385 (7)	B_u $\delta(CH)$
9. 1437 (4, 0'42)	A_g $\delta(CH)$	20. 1470 (2)	B_u $\delta(CH)$
10. 1635 (10, 0'18)	A_g ω_1	21. 1590 (22)	B_u ω_4
11. 1782 (00, ?)	A_g 513 + 1276	22. 1785 (5)	B_u 1276 + 520
12. 3000 (5, p)	A_g $\nu(CH)$	23. 2705 (3)	B_u 1435 + 1285
13. 3088 (1, ?)	$\nu(CH)$		

Die Gegenüberstellung von Beobachtung, Auswahlregel (Tabelle 2) und Erwartung für die Frequenzverteilung im Ketten- und CH -

¹⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 165.

Spektrum führte zu der in Tabelle 3 getroffenen Zuordnung. Hierzu ist noch zu bemerken: Erstens werden die von BARTHOLOMÉ und KARWEIL als Obertöne aufgefaßten Linien Nr. 15 und 18 hier als Grundtöne angesehen; es ist nämlich gar nicht so „leicht“ eine andere Deutung zu finden, da sämtliche ersten Obertöne aller vier Klassen der Tabelle 2, ebenso wie die Kombinationen $A_g + B_g$ und $A_u + B_u$ in Absorption inaktiv sind. Dagegen ist die Kombination $A_g + B_u$ (Nr. 22 und 23) ultrarot aktiv, ebenso wie $A_g + A_g$ (Nr. 11) in Streuung aktiv ist. Zweitens würde die Zuordnung der schwachen und nicht ganz gesicherten Linie Nr. 1 zu Γ eine Durchbrechung der Auswahlregel bedeuten, da die Klasse A_u nur in Absorption aktiv ist (jedoch reichen die Absorptionsmessungen nicht unter 450 cm^{-1}); es ist aber sowohl eine solche Durchbrechung (Beobachtung an der Flüssigkeit!) als auch Nichtrealität der Linie möglich; auf die Deutung dieser Linie ist kein Gewicht zu legen. Drittens: Die Linie Nr. 5 kann auch als Oberton $1025 \sim 2 \cdot 513$ erklärt werden. Viertens: $\omega_2 = 1200$ bedeutet einen sehr hohen Wert für die „C-C-Schwingung“; einerseits aber gibt auch die Rechnung (siehe oben) den bereits hohen Wert 1090, andererseits könnte ein schwacher Resonanzausgleich zwischen Formen mit verschiedener Lage der Doppelbindung die C-C-Bindung verfestigen.

Wir glauben nicht, daß gegen die Aussagen der Tabelle 3 ernstliche Einwände zu machen sind, und kommen zu dem Ergebnis, daß die Annahme, Butadien besitzt die trans-Form, alle beobachteten Eigenschaften des Schwingungsspektrums zwanglos und vollständig erklärt.

II. Die RAMAN-Spektren von gelöstem Butadien.

Sowohl das Gelöste (Butadien) als die verwendeten Lösungsmittel (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan, Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, Hexan) wurden vor der Auflösung in der üblichen Art sorgfältig gereinigt. Die gemessenen Frequenzen der zum gelösten Butadien gehörigen Linien sind in Tabelle 4 zusammengestellt; in der ersten Spalte sind die am homogenen Butadien gefundenen zum Vergleich angegeben: in den folgenden Spalten bedeutet der am Kopf derselben angegebene Bruch x/y , daß x Gramm Butadien in y Gramm Lösungsmittel gelöst wurden.

Das Ergebnis ist in bezug auf die Frequenzhöhen völlig negativ: Es tritt bei der Auflösung keine die Versuchsgenauigkeit übersteigende

Tabelle 4.

RAMAN-Spektren von Butadien in verschiedenen Lösungsmitteln.

homogen	Chloroform		Tetrachlorkohlenstoff		Dioxan	
	2'98 8'38	1'21 8'90	2'4 9'4	0'9 9'1	1'4 4'2	• 0'33 3'78
513 (4)	514 (4)	510 ($\frac{3}{2}$)	510 (2)	512 (1)	512 (2)	511 (1)
908 (2 b)	910 (2 b)	906 ($\frac{1}{2}$, b)	907 (1 b)	906 (1 b)	908 (0 b)	908 (0 b)
1200 (4)	1201 (5)	1197 ($\frac{5}{2}$)	1201 (3)	1201 (2)	1202 (4)	1203 (4)
1276 (4)	1276 (4)	1277 ($\frac{1}{2}$)	1277 (3)	1276 (3)	1277 (2)	1277 (1)
1303 (2)	1306 (0)	—	1309 (1)	—	1303 (2)	1303 (2)
1437 (4)	1437 (4)	1435 ($\frac{5}{2}$)	1434 (3)	1435 (3)	1438 (3)	1437 (3)
1635 (10)	1632 (12)	1634 (9)	1633 (11)	1635 (8)	1634 (8)	1635 (8)
3000 (5)	3003 (2)	3005 (1)	2999 (3)	2999 (1)	3006 (1)	3007 (1)
3088 (1)	3087 (0)	3086 (1)	3088 (1)	3089 (1)	3089 ($\frac{1}{2}$)	3089 ($\frac{1}{2}$)
Methanol	Äthanol	Äther	Aceton	Hexan		
0'5	0'35	0'6	1'35	1'15		
3'15	4'75	4'85	4'9	3'65		
512 (1)	513 (1)	512 (2)	512 (2)	509 (2)		
906 (0 b)	904 (0 b)	906 (1 b)	905 (1 b)	906 ($\frac{1}{2}$, b)		
1198 (1)	1201 (3)	1204 (4)	1199 (3)	1200 (2)		
1276 (1)	1276 (2)	1274 (3)	1278 (3)	1270 (2)		
—	—	1306 (0)	—	1301 (2)		
1438 (1)	1437 (3)	1433 (3)	1437 (3)	1436 (2)		
1635 (4)	1635 (4)	1635 (8)	1634 (8)	1636 (4)		
2998 (1)	3006 ($\frac{1}{2}$)	3000 (1)	3004 (2)	2999 (3)		
3084 ($\frac{1}{2}$)	3089 (0)	3087 ($\frac{1}{2}$)	3088 (1)	3085 ($\frac{1}{2}$)		

Frequenzänderung auf. In bezug auf die Intensitätsverhältnisse sind hier und da Abweichungen feststellbar; doch müßte angesichts der Schwierigkeit, die Intensitäten auf verschiedenen Platten vergleichbar zu schätzen, eine genauere Methode angewendet werden, bevor man den Abweichungen Gewicht zusprechen kann.

Insgesamt ergibt sich, daß das Butadienspektrum und damit auch die Gestalt des Butadienmoleküls in den hier verwendeten Lösungsmitteln und innerhalb der Versuchsgenauigkeit unverändert bleibt.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 122: Beiträge zur Frage der Assoziation des Formamids.

Von

L. Kahovec und H. Waßmuth.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 8. 10. 40.)

Es werden Beobachtungen über die Polarisationsverhältnisse im RAMAN-Spektrum des flüssigen Formamids und die RAMAN-Spektren des homogenen oder zusammen mit Salzen kristallisierten sowie des gelöste Salze enthaltenden flüssigen Formamids mitgeteilt. Nach einer Analyse des Spektrums des flüssigen Formamids werden die spektralen Änderungen besprochen, die beim Übergang zu andern Zuständen infolge Veränderung der Assoziation eintreten.

Das flüssige Formamid zeigt bekanntlich in vielen physikalischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem Wasser. Beide Substanzen haben ungewöhnlich hohe Dielektrizitätskonstanten ($H_2O \dots \epsilon = 80$; $H \cdot CO \cdot NH_2 \dots \epsilon = 84$) und sind ausgezeichnete Lösungsmittel für polare Verbindungen. Aus Salzlösungen können wegen des hohen Dissoziationsvermögens die Metalle elektrolytisch abgeschieden werden. Salze schwächer Basen werden in Formamid „amidolyisiert“, so wie sie in Wasser hydrolysiert werden. Weiter nehmen Salze ebenso Formamid auf, wie sie Wasser als „Kristallwasser“ binden. Endlich sind beide Substanzen hochgradig assoziiert.

Nun weiß man (vgl. S.R.E. Erg.-Bd. S. 177) vom RAMAN-Spektrum des Wassers, daß es je nach dem Aggregatzustand verschieden ist entsprechend dem niedrigsten Assoziationsgrad im Dampf und dem höchsten im Eis. Man weiß, daß das Spektrum der Flüssigkeit, wieder wegen der Veränderung der Assoziationsverhältnisse, temperaturabhängig ist und durch Zusatz von Salzen verändert wird. Endlich unterscheidet sich im Spektrum auch Kristallwasser von gewöhnlichem Wasser.

Die Aufgabe, die wir uns stellten, war nun: Erstens die noch ausstehenden Polarisationsmessungen an homogenem flüssigem Formamid durchzuführen und zweitens zu untersuchen, ob ähnlich wie beim Wasser auch beim Formamid das Spektrum je nach den äußeren Bedingungen verschieden ist; es sollte also der Einfluß der Temperatur, des Zusatzes von Salzen und des Überganges zum festen Zustand, und

zwar sowohl zum homogenen als zu dem mit Salzen krystallisierten Formamid, untersucht werden.

Diese Problemstellung war gegeben und ihre Bearbeitung im Gange, als eine Veröffentlichung von SAKSENA¹⁾ erschien, in der ein ganz ähnliches Ziel angestrebt wird: SAKSENA teilt Messungen des Polarisationszustandes sowie Beobachtungen am homogenen Formamid bei verschiedenen Temperaturen (25° bis 144°) und Beobachtungen an in Wasser gelöstem Formamid (50 % und 25 %) mit. Wir konnten daher von einer Untersuchung des Temperatureinflusses — er ist nach SAKSENA sehr gering und bewirkt nur (das Gebiet der NH -Valenzfrequenzen wurde aber dabei nicht erfaßt) eine Verschiebung der Frequenz 1309 nach 1302 — absehen. Es wurden also außer den Polarisationsmessungen Aufnahmen am festen Formamid und an Lösungen von KCl , $NaNO_3$, KNO_3 , $NaBr$, NaJ , $LiCl$ durchgeführt. Von Salzen, die mit Formamid kristallisieren, konnten trotz vieler Versuche bisher nur $NaBr \cdot 2\frac{1}{2}$ Formamid und $Na_2HPO_4 \cdot \frac{1}{2}$ Formamid erhalten und spektroskopiert werden. Außer einer kurzen Bemerkung bei SIDGWICK²⁾ ist nämlich in der Literatur über solche Salze nichts zu finden, während Salze mit Kristallacetamid in größerer Anzahl beschrieben worden sind.

I. Experimentelles.

a) Homogenes Formamid. Nach dreimaliger Destillation im Hochvakuum wurden in der Normalapparatur je eine Aufnahme mit und ohne Filter (Pl. Nr. 3123 $t=8$ und 3124 $t=5$) gemacht. Es ergab sich nichts Neues gegenüber den von REITZ und WAGNER³⁾ mitgeteilten Resultaten. Das feste Formamid wurde in einer a. a. O. demnächst zu beschreibenden Apparatur bei ungefähr -10° spektroskopiert. Da dabei mit Hgk erregt wurde, waren die tieferen Frequenzen durch einen sehr starken Untergrund maskiert. Ergebnisse in Tabelle 2.

Die Polarisationsmessungen wurden in der REITZschen⁴⁾ Anordnung durchgeführt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse von zwei Aufnahmen (Pl. 534, $t=37$; Pl. 535, $t=48$ Stunden) zusammengestellt.

b) Salzlösungen. Es wurden jeweils die bei Zimmertemperatur gesättigten Lösungen untersucht. Die Lösungen wurden (abgesehen von der NaJ -Lösung) mit einem Adsorptionsmittel versetzt, 10 Minuten auf 50° erwärmt und nach dem Abkühlen filtriert. Als Adsorptionsmittel wurde anfänglich Aktivkohle verwendet; doch trat dann häufig, wahrscheinlich wegen geringer Verunreinigung ($Fe?$), bei Belichtung Zersetzung ein. Später wurde statt der Aktivkohle Silikagel zugesetzt.

¹⁾ B. D. SAKSENA, Proc. Indian Acad. (A) **11** (1940) 53. ²⁾ N. V. SIDGWICK, The Organic Chemistry of Nitrogen, S. 141. ³⁾ A. W. REITZ und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 339. ⁴⁾ A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 368; **38** (1937) 275.

das sich besser bewährte. Die Filtration erfolgte unter Ausschluß von Feuchtigkeit zuerst durch einen Jenaer Glasfiltertiegel (Poren \varnothing 40 bis 90 μ) um die Hauptmenge des Adsorptionsmittels zurückzuhalten, hierauf durch ein zweites feinporiges Filter (G 4). Die anfängliche Verwendung von Blaubandfiltern führte zu sehr starkem Untergrund in der Aufnahme. Die Filtrierapparatur gestattete die Abnahme eines Vorlaufes vor der Füllung des RAMAN-Rohres.

Die Zahl der hier in Frage kommenden Salze ist gering, da die der Schwermetalle ausscheiden; sie geben mit Formamid schwerlösliche Verbindungen, z. B. $Zn(CH_2ON)_2$. Weiter zeigten die Versuche, daß auch die Salze der Erdalkalimetalle und des Magnesiums mit Formamid Niederschläge geben und daher für die Herstellung von Lösungen unbrauchbar sind. Die Verwendung von Ammonsalzen wurde vermieden wegen der störenden Überlagerung der N^*H -Frequenzen der Ammoniumgruppe. Es bleiben also nur die Alkalosalze übrig, von denen aber, wie sich herausstellte, die Salze des Lithiums, das ja in seinen Eigenschaften den Erdalkalimetallen ähnelt, ebenfalls ausscheiden. Von den restlichen Alkalosalzen wurden nur die leicht zugänglichen Na - und K -Verbindungen herangezogen und von diesen nur solche, die sich hinreichend gut lösen; wenig löslich sind, z. B. $NaCl$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2HPO_4 .

1. $NaNO_3$ in Formamid: Löslichkeit 1·5 g in 7 cm³; Pl. 3125, m. F., $t=8$; Aufnahme o. F. wegen Zersetzung unmöglich.

2. KNO_3 in Formamid: Löslichkeit 1 g in 6·8 cm³; Pl. 3141, m. F., $t=8$; Aufnahme o. F. wieder unmöglich.

3. $NaBr$ in Formamid: Löslichkeit 1 g in 3·2 cm³; Pl. 3137, m. F., $t=8$; Pl. 3138, m. F. C., $t=5$; bei Aufnahme o. F. wieder Zersetzung.

4. KBr in Formamid: Löslichkeit 1 g in 6 cm³; Pl. 3149, m. F., $t=8$; Pl. 3148, m. F. C., $t=5$, Pl. 3150, o. F., $t=5$.

5. NaJ in Formamid: Löslichkeit 1 g in 4 cm³; Pl. 3164, m. F., $t=8$; Pl. 3165, m. F. C., $t=5$; bei Aufnahme o. F. Jodabscheidung durch die Einwirkung des ultravioletten Lichtes.

6. KCl in Formamid: Löslichkeit 1 g in 15 cm³; Pl. 3128, m. F., $t=8$; bei Aufnahme o. F. tritt Zersetzung ein.

7. $LiCl$ in Formamid: Löslichkeit 1 g in 6 cm³; Pl. 3172, m. F., $t=8$; bei Belichtung o. F. tritt Zersetzung ein.

Die Messungsergebnisse (gegebenenfalls nach Abzug der zum Anion gehörigen Frequenzen) sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

c) Die Salze mit Kristallformamid. Aus den in Abschnitt b) dargelegten Gründen kommen auch hier nur Verbindungen mit Alkalimetallen in Frage. Da, wie bereits erwähnt, über solche Salze keine genaueren Angaben in der Literatur gefunden werden konnten, mußten zahlreiche vergebliche Versuche gemacht werden, bis die Darstellung einiger weniger gelang. Es wurden in dieser Hinsicht untersucht: $NaCl$, KCl , $NaBr$, KBr , NaJ , Na_2SO_4 , $NaNO_3$, Na_2HPO_4 , $LiCl$. Nur mit $NaBr$, Na_2HPO_4 und $LiCl$ konnten formamidhaltige Kristalle gewonnen werden.

Die Herstellung geschah derart, daß mit den gereinigten Substanzen bei 150° gesättigte Lösungen angesetzt und diese langsam erkalten gelassen wurden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit war infolge der hohen Viscosität der Lösungen sehr gering; es bedurfte mehrerer Tage, im Falle des Na_2HPO_4 sogar Wochen, um eine

genügende Menge von Kristallen abzuscheiden. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und die Kristalle zur Entfernung des anhaftenden Formamids im Vakuum bei höchstens 60° getrocknet. Bei dieser Temperatur gaben die untersuchten Salze noch kein Kristallformamid ab.

Zur Bestimmung der Menge des gebundenen Formamids wurde eine Einwaage von ungefähr 1·5 g im Vakuum über den Schmelzpunkt bei gleichzeitigem Durchsaugen eines schwachen getrockneten Luftstromes erhitzt. Aus der Differenz der Wägungen erhält man den Formamidgehalt. — Die Eigenschaften der dargestellten Salze sind folgende:

1. $NaBr \cdot 2\cdot 5$ Formamid; Fp. 65° ; äußerst hygrokopisch, so daß Absaugen und Umfüllen zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit in einem geschlossenen Kasten mit $CaCl_2$ -Füllung erfolgen mußte.

2. $Na_2HPO_4 \cdot 0\cdot 5$ Formamid; Fp. $203\cdot 5^\circ$; nicht hygrokopische, stark lichtbrechende, ziemlich harte Kristalle.

3. Produkt aus $LiCl$ und Formamid; Fp. 262° ; nicht hygrokopisch. Bei der Bestimmung des Formamidgehaltes nach der oben beschriebenen Methode trat zum Teil Zersetzung, zum Teil Sublimation ein. Da auch schon bei der Bereitung des Salzes aus Formamid und $LiCl$ in der Hitze HCl entwich, muß man annehmen, daß es sich in diesem Falle nicht um ein Salz mit Kristallformamid, sondern um eine Verbindung handelt.

Diese drei kristallisierten Substanzen wurden in den beiden im hiesigen Institut verwendeten Festkörperapparaturen spektroskopiert, von denen die eine (F_1 , Aufstrahlungsmethode, REITZ¹⁾) mit Hge -, die andere (F_2 , Durchstrahlungsmethode, gekreuzte Filter) mit Hgk -Erregung arbeitet. Die Aufnahmebedingungen für diese sehr schlecht streuenden Kristallpulver waren:

1. Für $NaBr$: Pl. F_1 483, $t=59$; Pl. F_2 213, $t=43$; schwache Spektren.

2. Für Na_2HPO_4 : Pl. F_1 488, $t=44$; Pl. F_2 217, $t=48$; sehr schwache, unvollständige Spektren.

3. Für $LiCl$: Pl. F_1 487, $t=48$; Pl. F_2 216, $t=48$; schwache Spektren.

Für gelöstes Na_2HPO_4 fanden SIMON und FEHÉR²⁾ nur die Phosphathauptlinie bei $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$; für K_2HPO_4 geben sie an: 400 (m), 532 (m), 867 (s), 980 (st), 1092 (s), 1236 (s). Von diesen Linien treten im $Na_2HPO_4 \cdot 0\cdot 5$ Formamidkristall nur 934 (3b) und 1090 (2b) auf; erstere wird dem Phosphation, letztere jedoch wegen ihrer großen relativen Intensität dem Formamid zuzuordnen sein. Die Messungsergebnisse findet man weiter unten in Tabelle 2.

II. Die RAMAN-Spektren und ihre Diskussion.

Die bei den Einzelmessungen gefundenen ϱ -Werte der Tabelle 1 stimmen im allgemeinen hinreichend miteinander überein. Die Intensitätsangaben sind an der Stelle der Linie Nr. 8 angeglichen; ihre Übereinstimmung ist noch besser. Die Numerierung der Linien ent-

¹⁾ A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 181.

²⁾ A. SIMON und F. FEHÉR, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937) 289.

Tabelle 1. Polarisationsmessungen an Formamid.

Nr.	Frequenz	Mittel		Pl. 534, 37 Std.		Pl. 535, 48 Std.	
		ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	210 (2, Bd.)	dp	—	dp	—	dp	—
3	605 (4b)	0.52	13	0.60	13	0.44	12
8	1096 (4sb)	0.38	19	0.38	19	0.37	19
9	1312 (6sb)	0.38	24	0.39	24	0.37	24
11	1390 (9s)	0.28	35	0.30	35	0.26	34
13	1588 (2b)	0.34	9	0.33	9	0.35	9
14	1674 (4sb)	0.40	13	0.37	12	0.43	13
17	2884 (3sb)	0.54	20	p	—	0.54	20

spricht der von Tabelle 2; in dieser sind die am flüssigen Formamid von SAKSENA (loc. cit.) und REITZ und WAGNER (loc. cit.) gemessenen RAMAN-Spektren zusammengestellt mit den von uns an festem (-10°) und Kristallformamid beobachteten.

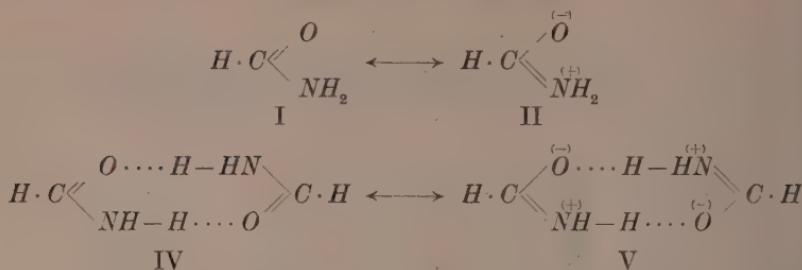
In den Flüssigkeitsspektren sind die Linien Nr. 2, 5, 6, 10 und 12 strittig bzw. unsicher. SAKSENA gibt z. B. an, daß die Linie Nr. 6 nicht $e\text{-}1002$, sondern $k\text{-}2772$ sei, da sie bei Abfilterung von Hgk verschwindet; dagegen fanden sowohl REITZ und WAGNER als KOHLRAUSCH und PONGRATZ¹⁾ diese Linie von Hge erregt auch auf Aufnahmen mit gefiltertem Licht. Dafür fehlt die Linie Nr. 10 in allen Grazer Aufnahmen und es wäre möglich, daß es sich bei SAKSENAs Befund um $Hgf\text{-}1398$ handelt. Bezüglich der NH_2 -Valenzfrequenzen finden REITZ und WAGNER nur zwei schlecht ausgeprägte Maxima bei etwa 3180 und 3350. Die Ergebnisse der ϱ -Messungen stehen in qualitativer Übereinstimmung; leider gelang es uns nicht den Depolarisationsgrad der schwachen Linie Nr. 7 auch nur schätzungsweise zu bestimmen.

Bei der Diskussion der Spektren übernehmen wir zunächst die von REITZ und WAGNER aufgestellte Arbeitshypothese; nach ihr hat man es in den flüssigen Amiden mit einem Gemisch von monomeren ($I \leftrightarrow II$) und polymeren (z. B. dimeren, $IV \leftrightarrow V$) Molekülen zu tun. In beiden Fällen tritt Mesomerie zwischen der klassischen Amid-(I bzw. IV) und der Zwitterionenform (II bzw. V) ein; der dabei entstehende Ausgleich zwischen der CO -Doppel- und der CN -Einfachbindung soll in den polymeren Molekülen leichter eintreten, so daß in diesen die Störung der klassischen Amidform stärker sei.

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 176.

Tabelle 2. RAMAN-Spektren des Formamids, $H \cdot CO \cdot NH_2$.

Nr.	Zuordnung	Homogenes Formamid			Kristallformamid			<i>Li</i> -Salz
		SAKSEN flüssig	Graz flüssig	Graz fest	NaBr + 25 Form.	Na ₂ HPO ₄ + 0'5 Form.		
1	?	200 (3b, <i>d</i> <i>p</i>)	210 (2, Band, <i>d</i> <i>p</i>)	94 (8b??)	—	—	—	508 (1b?)
2	—	—	507 (0)	—	590 (1)	616 (0)	—	—
3	ω_{3s} , ω'_3	603 (4, <i>p</i>)	605 (4b, 0'52)	—	—	681 (0)	—	—
4	$\delta^1_2 (NH_2)$	700 (0?)	691 (0)	—	—	758 (0)	—	—
5	—	780 (0?)	—	—	—	—	—	—
6	$\gamma'_3 (NH_2)^\circ$	—	1002 (1)	—	—	—	948 (1)	—
7	$\gamma (CH)$	1050 (2b, <i>d</i> <i>p</i>)	1050 (1)	—	—	—	—	—
8	$\gamma'_1 (NH_2)$	1095 (7b, <i>p</i>)	1096 (4sb, 0'38)	1134 (3)	1075 (2b)	1090 (1sb)	1091 (1b)	—
9	ω_{2s}, ω'_2	1309 (10sb, <i>p</i>)	1312 (6sb, 0'38)	1362 (2b)	1308 (4b)	1300 (00)	1329 (1b)	—
10	—	1341 (2s, <i>p</i>)	—	—	—	—	—	—
11	$\delta^1 (CH)$	1391 (15s, <i>p</i>)	1390 (9s, 0'28)	1397 (3)	1388 (3)	1377 (00)	1398 (2b)	—
12	—	—	1489 (00)	—	—	—	—	—
13	ω'_1	1594 (2, <i>p</i>)	1588 (2b, 0'34)	1596 (00b)	1590 (0)	—	—	—
14	ν_1	1672 (2b, <i>p</i>)	1674 (4sb, 0'40)	1676 (0)	1676 (0)	—	1713 (0)	—
15	$2 \cdot \delta^1 (CH)$	2766 (3, <i>p</i>)	2772 (0)	—	—	—	2788 (1)	—
16	?	—	—	—	—	—	2827 (1b)	—
17	$\nu^1 (CH)$	2887 (12b, <i>p</i>)	2884 (3b, 0'54)	2880 (3s)	2904 (1)	—	2917 (1b)	—
18	—	—	—	—	—	—	—	3040 (4sb)
19	—	—	3122	3134 (2b)	—	—	—	3130 (3b)
20	$\nu (NH_2)$	3176 (4)	3180	Band	3226 (1)	3226 (0)	—	—
21	—	3265 (1)	—	—	3282 (0sb)	3282 (1)	—	—
22	—	3338 (2)	3350	—	—	3378 (1)	—	—
23	—	3480	3463	↓	—	—	—	—



Ferner soll die in mechanischer Hinsicht nur sehr lockere Koppelung zweier oder mehrerer Moleküle zu einem Polymeren im Wesentlichen nur Einfluß auf die *NH*-Bindung ausüben, das ganze Gebilde also so schwingen, wie wenn es aus isolierten Einzelmolekülen mit gestörten *NH*-Bindungen bestünde.

Bevor man in die nähere Diskussion des RAMAN-Spektrums eintritt muß man sich entscheiden, ob man die Frequenz Nr. 14 mit KOHLRAUSCH und PONGRATZ bzw. REITZ und WAGNER als zu einer Doppelbindung (Enolform bzw. polymerisierte Form) oder zu einer *NH*-Deformationsschwingung gehörig deuten will. Die Entscheidung ist schwierig, da für beide Auffassungen Gründe für und wider anzugeben sind und da sich die Hoffnung, das hier beigebrachte neue Beobachtungsmaterial werde die Stellungnahme erleichtern, leider nicht erfüllt hat. Für die Auffassung, es handle sich um eine *CO*-Frequenz, spricht die Analogie¹⁾ mit den Spektren der Säuren (vgl. REITZ und WAGNER) sowie der Umstand, das Mono-methylierung der *NH*₂-Gruppe bereits genügt, um die Linie zum Verschwinden zu bringen²⁾; denn würde diese Frequenz zur *NH*₂-Gruppe gehören, so müßte auch die *NH*-Gruppe noch eine Linie in diesem Frequenzgebiet aufweisen, ebenso wie die Methyengruppe *CH*₂ eine δ -Frequenz um 1430, die Methingruppe *CH* eine solche um 1390 liefert. Gegen die Deutung als Doppelbindungs frequenz spricht der Umstand, daß eine zu erwartende *NH*₂-Frequenz als nicht beobachtet angenommen werden muß. Wenn wir uns entschließen im folgenden die Linie

¹⁾ Hier wendet SAKSENA ein, diese Analogie bestünde nicht, da im Formamid beide *CO*-Frequenzen Nr. 13 und 14 polarisiert sind, während in der Ameisensäure eine von ihnen depolarisiert sei. Uns ist aber nur eine einzige Arbeit bekannt, in der ϱ für beide *CO*-Frequenzen der Ameisensäure bestimmt wurde: S. PARTHASARATHY gibt in Indian J. Physics 6 (1931) 287 an: 1672 (4, $\varrho = 0.25$), 1724 (2, $\varrho = 0.50$). Er findet also beide Linien polarisiert. ²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 355.

Nr. 13 als *CO*-Frequenz anzusehen, so legen wir der Analogie mit den Verhältnissen im Schwingungsspektrum der ebenfalls assoziierten Ameisensäure das größere Gewicht bei, sind uns aber der darin liegenden Unsicherheit bewußt.

Wir setzen voraus, daß in $H \cdot CO \cdot NH_2$ die Atome *H*, *C*, *O*, *N* in ein und derselben Molekülebene liegen, die gleichzeitig Symmetrieebene der NH_2 -Gruppe ist. Dann sollte das 6-atomige Molekül 12 Schwingungsformen aufweisen, von den drei zu Frequenzen der gewinkelten Kette $O:C:N$, drei zur Methingruppe CH , sechs zur Aminogruppe NH_2 gehören. Die zur Ebene antisymmetrischen Schwingungsformen ($1CH$, $2NH_2$ -Schwingungen) führen zu depolarisierten RAMAN-Linien. Bezüglich der Ketten- und CH -Frequenzen kann man zum Vergleich die Moleküle $H \cdot CO \cdot CH_3$ (Analyse bei KAHOVEC und KOHLRAUSCH¹⁾) und $H \cdot CO \cdot OH$ heranziehen, bezüglich der NH_2 -Frequenzen die Methylengruppe und den Befund an Hydrazin.

Die Kettenfrequenzen.

	ω_3, ω'_3	ω_2, ω'_2	ω'_1	ω_1
$H \cdot CO \cdot CH_3$	612 (4, <i>p</i>)	1111 (3b, <i>p</i>)	—	1715 (3b, <i>p</i>)
$H \cdot CO \cdot OH$	674 (4b, <i>p?</i>)	1202 (2sb, <i>p</i>)	1656 (5b, <i>p</i>)	1728 (2sb, <i>p</i>)
$H \cdot CO \cdot NH_2$	605 (4b, <i>p</i>)	1312 (6sb, <i>p</i>)	1588 (2b, <i>p</i>)	1674 (4sb, <i>p</i>)

In der Säure wird die tiefere *C:O*-Frequenz den polymeren (ω'_1), die höhere den monomeren Molekülen (ω_1) zugeordnet; wir nehmen an, daß die beiden anderen Kettenfrequenzen ω_2 , ω'_2 und ω_3 , ω'_3 zu je einer einzigen bandenartigen Linie zusammenfließen. Die starke Frequenzzunahme von oben nach unten, die bei ω_2 , ω'_2 zu bemerken ist, schieben wir vor allem auf die Wirkung der zunehmenden Ausgeglichenheit im Bindungszustand der Kette.

Die *CH*-Frequenzen.

	$\gamma(CH)$	$\delta(CH)$	$\nu(CH)$
$H \cdot CO \cdot CH_3$	887 (1)	1392 (2)	2866 (2b)?
$H \cdot CO \cdot OH$	860 (1/2) oder 1050 (1, <i>dp</i>)	1398 (6b, <i>p</i>)	2960 (5b, <i>p</i>)
$H \cdot CO \cdot NH_2$	1050 (1, <i>dp</i>)	1390 (9s, <i>p</i>)	2884 (3b, <i>p</i>)

Die $\gamma(CH)$ -Frequenz gehört zu jener Schwingungsform, bei der die *CH*-Bindung senkrecht zur Molekülebene auf Verbiegung beansprucht wird. Die Abnahme der *CH*-Valenzfrequenz beim Übergang von $H \cdot CO \cdot OH$ nach $H \cdot CO \cdot NH_2$ ist überraschend und muß wohl auf eine konstitutive Wirkung der Aminogruppe zurückgeführt werden.

¹⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 165.

Die NH_2 -Deformationsfrequenzen.

Von den Valenzfrequenzen um 3300, die wir sowohl in Hydrazin als in Formamid für gestört halten, sehen wir zunächst ab und vergleichen nur die vier Deformationsfrequenzen der Methylen- bzw. Aminogruppe. Erstere wurden eingehend von WAGNER¹⁾ untersucht und analysiert, während für Hydrazin die Beobachtungen von KAHOVEC und KOHLRAUSCH²⁾ und GOUBEAU³⁾ sowie die Analyse von SCHÄFER⁴⁾ und FRESENIUS und KARWEIL⁵⁾ heranzuziehen sind. Als „ γ -Schwingungen“ der NH_2 - oder CH_2 -Gruppe bezeichnen wir jene, bei denen sich die H-Atome nicht in der Ebene der NH_2 - oder CH_2 -Gruppe bewegen. Von den vier Deformationsschwingungen sind im Formamid und in den Methylenderivaten je zwei symmetrisch bzw. antisymmetrisch zur Molekülebene. Im Hydrazin, das angeblich keine Molekülebene besitzen soll, liegen die Verhältnisse anders; unter anderem treten hier, weil zwei NH_2 -Gruppen vorhanden sind, drei der Deformationsfrequenzen doppelt auf. Die unten angegebene Zuordnung, bei der wir uns von der Analogie mit den Verhältnissen in der Methylengruppe leiten lassen, ist gegenüber der von FRESENIUS und KARWEIL mitgeteilten etwas verschieden.

Methylen-	δ_2 (as)	γ_2 (as)	γ_1 (s)	δ_1 (s)
gruppe CH_2	700—800 (ss)	1000—1200 (s)	1100—1300 (m)	1350—1450 (m)
Hydrazin NH_2	{ 749 (0)	802 (2)	1108 (8)	1316 (1 b)
Formamid NH_2	—	943 (1)	995 (1)	1618 (5)
	691 (0)	1002 (1)	1096 (4 b, p)	fehlt

Bezüglich der Zuordnung von 1618 zu einer $\delta(NH_2)$ -Frequenz verweisen wir aber auf die von KAHOVEC und KOHLRAUSCH erhobenen Einwände, die uns durch den experimentellen Befund GOUBEAUS noch keineswegs entkräftet erscheinen. Faßt man Linie Nr. 13 nicht als $C : O$ -, sondern als NH -Frequenz auf, dann wäre sie zu $\delta_1(NH_2)$ zuzuordnen.

Man kommt also, bis auf die Unsicherheit bezüglich der Linie Nr. 13, zu einer zwanglosen Deutung des beobachteten Formamidspektrums; sie ist in der zweiten Spalte von Tabelle 2 eingetragen. Nicht zugeordnet bleibt das niederfrequente depolarisierte Band Nr. 1;

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 69. ²⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 96. ³⁾ J. GOUBEAU, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 237. ⁴⁾ K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 409. ⁵⁾ W. FRESENIUS und J. KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 1.

jedoch scheint es uns nicht völlig geklärt, ob dieses Band nicht etwa als eine Anomalie des an die klassisch gestreute Linie anschließenden Untergrundes anzusehen ist.

Beim Übergang zum Spektrum des festen Formamid (Spalte 5 in Tabelle 2) treten zweifellos Veränderungen ein. Die Linien Nr. 8 und 9 verschieben sich unter Verringerung ihrer Breite nach höheren Frequenzwerten und das NH -Valenzspektrum erhält ein ganz verändertes Aussehen. Um diesen Unterschied besonders deutlich zu machen, wurde mit der für die Aufnahme am festen Formamid verwendeten Apparatur (Hgk -Erregung, daher fällt Linie Nr. 14 leider in das Frequenzgebiet des nicht völlig unterdrückten blauen Triplets) auch das flüssige Formamid spektroskopiert und sodann das zu vergleichende Frequenzgebiet auf beiden Aufnahmen photometriert. Das Ergebnis zeigt Abb. 1. Man sieht, daß im festen Zustand die $\nu(CH)$ -Linie wesentlich schärfer wird und das zu NH_2 gehörige breite, fast strukturlose Band deutlich in die zwei Linien 3134 und 3282 aufspaltet.

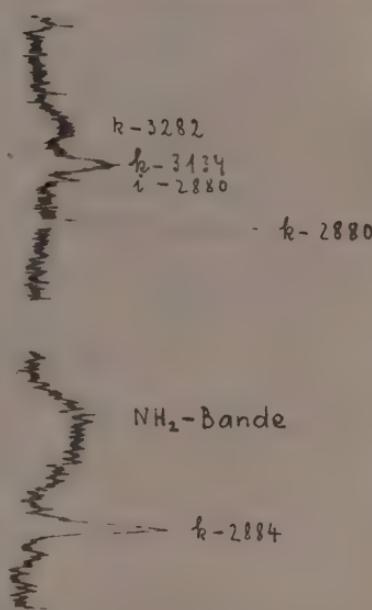


Abb. 1. Das Aussehen der CH - und NH -Valenzfrequenzen (von Hgk erregt) im festen (oben) und flüssigen (unten) Formamid.

Alles zusammen genommen finden wir ganz ähnliche Effekte, wie sie von REITZ und WAGNER beim Übergang vom geschmolzenen zum festen Acet- und Propionamid für die Kettenfrequenzen um 860 bzw. 809, für $\delta(NH) = 1122$ und vielleicht auch für die $\nu(NH_2)$ -Frequenzen beobachtet wurden. Es hat den Anschein, als ob man es im festen Zustand mit der Streuung durch besser definierte schwingende Ge- bilde zu tun hätte.

Im Spektrum des Kristallformamids — es kommt vorwiegend das wenigstens einigermaßen vollständige des $NaBr$ -Salzes in Betracht — sind die Abweichungen weniger stark und betreffen vorwiegend das NH -Valenzfrequenzgebiet, wo wieder statt verwaschener Banden Linien auftreten, deren Frequenzen aber nicht mehr in den tiefen, meist der ionisierten Aminogruppe zugeschriebenen Bereich um 3100 cm^{-1} dringen. Anders ist dies beim Spektrum der letzten Spalte, in welchem so starke Veränderungen auftreten, daß die schon aus dem chemischen Verhalten sich ergebende Vermutung, es handle sich hier nicht um ein Salz mit Formamid als Kristallbestandteil, sondern um eine chemische Verbindung, spektroskopisch gestützt erscheint.

Während also die Erwartung bestätigt wird, daß ebenso wie beim assoziierten Wasser auch beim assoziierten Formamid das Schwingungsspektrum nicht unbeträchtliche Veränderungen erleidet, wenn durch Erstarren oder Zusammenkristallisieren mit Salzen die Assoziation geändert wird, konnte eine merkliche Beeinflussung des Spektrums der Flüssigkeit durch Zusatz von Salzen nicht beobachtet werden. In Tabelle 3 sind die betreffenden RAMAN-Spektren dem des homogenen flüssigen Formamids (1. Spalte) gegenübergestellt. Sieht man von den Angaben der letzten Spalte für das Lithiumsalz, für welches der Verdacht besteht, daß es sich wieder nicht um eine Lösung, sondern um eine Verbindung handelt, ab, so sind die sonstigen Veränderungen der Frequenzen und Intensitätsverhältnisse nicht groß genug, daß

Tabelle 3. Formamid mit gelösten Salzen.

homogen	$NaNO_3$	KNO_3	$NaBr$	KBr	NaJ	KCl	$LiCl$
210 (3b)?	206?	225?	215?	219?	201?	207?	207?
507 (0)	505 (00)	—	—	—	—	—	373 (0)
605 (4b)	596 (2)	603 (3)	600 (3)	601 (3)	602 (2)	599 (3)	604 (2)
691 (0)	704 (0)	704 (00)	—	—	—	—	794 (1)
1002 (1)	—	—	—	—	—	—	—
1050 (1)	[1042]	[1043]	1042 (0)	1043 (0)	—	1050 (0)	1066 (0)
1096 (4b)	1092 (3b)	1091 (4b)	1087 (5b)	1090 (4b)	1078 (3b)	1098 (4b)	1098 (4sb)
1312 (6b)	1318 (4b)	1307 (4sb)	1313 (4b)	1308 (4sb)	1313 (4sb)	1311 (5sb)	1316 (4sb)
1390 (9)	1388 (7)	1387 (6)	1390 (6)	1389 (6)	1389 (6)	1388 (7)	1391 (5)
1489 (00)	—	—	—	—	—	—	—
1588 (2b)	1596 (1sb)	1598 (2sb)	1588 (1b)	1585 (2sb)	1589 (2sb)	1598 (2sb)	1561 (0sb)
1674 (4sb)	1680 (2b)	1676 (3sb)	1679 (2b)	1674 (3b)	1670 (3b)	1673 (2b)	1686 (1sb)
2772 (0)	—	—	2762 (00)	2761 (00)	2754 (00)	—	—
2884 (3b)	2876 (2b)	2880 (2b)	2891 (2sb)	2879 (3b)	2887 (3b)	2885 (3b)	2880 (3b)
3122	Bd.	—	—	3153	Bd.	—	—
3463	—	—	—	3465	—	—	—

man sie nicht auf die Ungenauigkeit in der Messung der fast durchweg breiten und diffusen Linien zurückführen könnte. Allerdings ist bei diesem negativen Befund zu beachten, daß wegen der Empfindlichkeit der Lösungen Aufnahmen mit ungefiltertem Licht meistens undurchführbar waren, und daß deshalb und wegen des fast stets beträchtlichen Untergrundes eine Bestimmung der *NH*-Valenzfrequenzen nicht möglich war. So blieb gerade jenes Frequenzgebiet, in dem die stärksten Veränderungen (vgl. Tabelle 2) zu erwarten waren, unbeobachtet.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für ein Forschungsstipendium (L. K.) zu danken. Bei einem Teil der mitgeteilten Versuche wurde ein von der HELMHOLTZ-Gesellschaft beigestellter STEINHEIL-Spektrograph verwendet.

Graz, 216. Mitteilung aus dem Physikal. Institut der Technischen Hochschule.

Über die elementaren Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge an Kristalloberflächen und über die Gleichgewichtsbedingungen endlicher Kristalle.

Von

R. Kaischew.

(Eingegangen am 14. 10. 40.)

Die elementaren Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge an Kristalloberflächen werden näher untersucht. Es ergibt sich, daß für die mittlere Leerzeit $\tau_{n_g,i}$ einer Stelle an der Kristalloberfläche bei einer Konzentration der Gasphase n_g , nicht nur die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein φ_{n_g} , berechnet für eine ganze oberste Flächennetzebene des Kristalles, welcher im Gleichgewicht mit der betreffenden Gasphase steht, maßgebend ist, sondern auch noch der geometrische Mittelwert \tilde{v}_{n_g} der mittleren Schwingungsvolumina der Oberflächenbausteine, berechnet auf Grund der sukzessiven Verdampfung derselben Flächennetzebene. Auf Grund dieses Befundes werden die Gleichgewichtsbedingungen für endliche Kristalle erweitert. Das bisher oft benutzte Modell eines homöopolaren Kristalles mit einfacherem kubischem Gitter, bei dem nur Kräfte zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt werden, wird von diesem Standpunkt aus betrachtet.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß die mittlere Verweilzeit τ_i einer Molekel (Atom) an einer Stelle der Kristalloberfläche, welcher die Abtrennungsarbeit φ_i zukommt, durch den Ausdruck

$$\tau_i = \frac{1}{\beta} e^{\varphi_i/kT} = \frac{1}{P_i^*} \quad (1)$$

gegeben ist, wo β eine Konstante und P_i^* die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Molekel die Kristalloberfläche in der nächsten Sekunde verläßt, bedeuten. Für die Zeit τ_{n_g} , in welcher im Mittel eine freie Stelle an der Kristalloberfläche bei einer Konzentration der Gasphase

¹⁾ R. KAISCHEW, Z. Physik **102** (1936) 684. Jahrb. d. Universität Sofia, Phys.-math. Fak. **33**, 2 (1936/37), 353. Ähnliche Betrachtungen der Elementarvorgänge an Kristalloberflächen wurden später auch von M. VOLMER in seinem Buch „Kinetik der Phasenbildung“, Leipzig 1939, veröffentlicht.

n_g unbesetzt bleibt (diese soll im folgenden kurz als mittlere Leerzeit bezeichnet werden)¹⁾, ergab sich der Ausdruck

$$\tau_{n_g} = \frac{1}{\alpha \delta^2} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \frac{1}{n_g} = \frac{1}{P_{n_g}}, \quad (2)$$

wo α eine Konstante, δ^2 die Fläche, welche einer einzelnen Anlagerungsstelle an der Kristalloberfläche entfällt, und P_{n_g} die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Molekel aus der Gasphase mit Konzentration n_g an die betreffende Stelle der Kristalloberfläche in der nächsten Sekunde angelagert wird, bedeuten.

Zwischen den Konstanten β und $\alpha \delta^2 = f$ besteht dabei folgende Beziehung: Für Temperaturen, bei welchen für den Kristall das DULONGSche Gesetz gilt, ist

$$\gamma = \frac{\beta}{f} = \frac{2\pi m}{kT} \nu^3, \quad (3)$$

wo ν die Schwingungsfrequenz der Atome im Kristallgitter oder genauer das geometrische Mittel aller, den Eigenschwingungen des Kristalls zukommenden Frequenzen bedeutet²⁾. Für tiefe Temperaturen ist hingegen

$$\gamma = \frac{2\pi m}{kT} \left(\frac{kT}{h} \right)^3. \quad (4)$$

Berücksichtigt man noch den Umstand, daß die Konzentration der Moleküle in der Gasphase n_g durch die Gleichung

$$n_g = \gamma \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} e^{-\varphi_{n_g}/kT} \quad (5)$$

ausgedrückt werden kann³⁾, wo φ_{n_g} die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein (berechnet auf Grund der Verdampfung einer ganzen obersten Flächennetzebene des Kristalls, welcher im Gleichgewicht mit der betreffenden Gasphase steht) bedeutet⁴⁾, so erhält man für die mittlere Leerzeit τ_{n_g} den Ausdruck

$$\tau_{n_g} = \frac{1}{\beta} e^{\varphi_{n_g}/kT}. \quad (6)$$

Der Ausdruck (5) wurde unter der Annahme abgeleitet, daß die Größen β und $f = \alpha \delta^2$ für alle Stellen der Kristalloberflächen die

¹⁾ Die Größe τ_{n_g} wurde in meiner früheren Arbeit (R. KAISCHEW, Z. Physik, loc. cit.) als mittlere Anlagerungszeit bezeichnet. Diese Bezeichnung könnte jedoch zu gewissen Mißverständnissen führen. ²⁾ Vgl. O. STERN, Z. Elektrochem. 25 (1919) 75. ³⁾ R. KAISCHEW, Z. Physik, loc. cit. ⁴⁾ I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 100, 114. Physik. Z. 36 (1935) 393.

gleichen sind. Dies ist natürlich nur eine erste Näherung, die für tiefe Temperaturen erlaubt ist. Bei einer strengeren Betrachtung muß man die Ausdrücke (1) und (2) folgendermaßen schreiben:

$$\tau_i = \frac{1}{\beta_i} e^{\varphi_i/kT} \quad (1a)$$

und

$$\tau_{n_g, i} = \frac{1}{f_i} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \frac{1}{n_g}. \quad (2a)$$

Auf Grund einer Überlegung, die ganz analog derjenigen ist, die bei der Ableitung von (5) benutzt wurde¹⁾, kann man jetzt einen entsprechenden Ausdruck für die Konzentration der Gasphase n_g finden. Der Kristall, welcher im Gleichgewicht mit dieser Gasphase stehen soll, muß nämlich der Bedingung entsprechen, daß die mittlere Verweilzeit jeder seiner Begrenzungsflächenebenen gleich der mittleren Leerzeit derselben Flächennetzebene bei der vorhandenen Konzentration der Gasphase n_g sein muß. D. h. die Zeiten, in welchen im Mittel eine Begrenzungsflächennetzebene besetzt bzw. unbesetzt ist, müssen gleich sein, und zwar für jede beliebige Begrenzungsfläche des Gleichgewichtskristalles²⁾.

Diese Bedingung wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$\frac{1}{\prod_1^{n_0}} e^{\sum_1^{n_0} \varphi_i/kT} = \frac{1}{\prod_1^{n_0} f_i} \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot \frac{1}{n_g} \right)^{n_0},$$

woraus folgt:

$$n_g = \sqrt[n_0]{\prod_1^{n_0} \beta_i} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} e^{-\sum_1^{n_0} \varphi_i/n_0 kT} = \tilde{\gamma}_{n_g} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} e^{-\varphi_{n_g}/kT}. \quad (7)$$

Hierin ist n_0 die Anzahl der Bausteine, die eine oberste Flächennetzebene des Kristalles bilden, φ_{n_g} die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein, berechnet auf Grund der Verdampfung der ganzen Flächennetzebene, und $\tilde{\gamma}_{n_g}$ das geometrische Mittel der Größe $\gamma = \beta/f$ pro Baustein, berechnet ebenfalls auf Grund der sukzessiven Verdampfung einer obersten Flächennetzebene des Gleichgewichtskristalles. Für Temperaturen, bei denen für den Kristall das DULONGSche Gesetz gilt, ist

$$\tilde{\gamma}_{n_g} = \sqrt[n_0]{\prod_1^{n_0} \frac{\beta_i}{f_i}} = \frac{2\pi m}{kT} \tilde{\gamma}_{n_g}^3, \quad (8)$$

¹⁾ R. KAISCHEW, Z. Physik., loc. cit. ²⁾ Dieselbe Bedingung muß auch für die äußersten Randreihen der zweidimensionalen Keime, gebildet auf die Flächen des Gleichgewichtskristalles, gelten.

wo \tilde{v}_{n_g} den geometrischen Mittelwert der Frequenzen, welche die Atome der obersten Flächennetzebene des Gleichgewichtskristalles bei ihrer sukzessiven Verdampfung besitzen, bedeutet.

Berücksichtigt man noch den Umstand, daß das mittlere Schwingungsvolumen \tilde{v}_i eines Bausteines im Gitter, dessen Frequenz v_i ist, durch die Gleichung

$$\tilde{v}_i = \int_0^{\infty} e^{-(2\pi v_i)^2 m r^2 / 2kT} 4\pi r^2 dr = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{v_i^3} = \frac{1}{v_i^3} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

definiert ist, so kann man Gleichung (7) auch folgendermaßen schreiben:

$$n_g = \frac{1}{\tilde{v}_{n_g}} e^{-\varphi_{n_g}/kT}. \quad (7a)$$

Hierin bedeutet \tilde{v}_{n_g} den geometrischen Mittelwert der mittleren Schwingungsvolumina der Bausteine einer obersten Flächennetzebene des Gleichgewichtskristalles, berechnet auf Grund der sukzessiven Verdampfung der ganzen Flächennetzebene, d. h. die mittlere Abnahme des zur Verfügung der Kristallbausteine stehenden Schwingungsvolumens berechnet pro Baustein, wenn die ganze Flächennetzebene des Gleichgewichtskristalles verdampft wird.

Setzt man den Wert von n_g nach (7a) in den Ausdruck (2a) für die mittlere Leerzeit $\tau_{n_g, i}$ ein, so erhält man

$$\tau_{n_g, i} = \frac{1}{f_i \tilde{v}_{n_g}} e^{\varphi_{n_g}/kT} = \frac{1}{f_i} \tilde{v}_{n_g} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} e^{\varphi_{n_g}/kT}. \quad (9)$$

Beobachtet man eine Stelle an der Kristalloberfläche während einer längeren Zeit, so verhalten sich die Bruchteile a und b dieser Zeit, in denen die Stelle besetzt bzw. unbesetzt ist, wie

$$\frac{a}{b} = \frac{\tau_i}{\tau_{n_g, i}} = \frac{1}{\beta_i} e^{\varphi_i/kT} \frac{f_i}{\tilde{v}_{n_g}} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{-\varphi_{n_g}/kT} = \frac{\tilde{v}_i}{\tilde{v}_{n_g}} e^{\varphi_i - \varphi_{n_g}/kT}.$$

Da noch $a+b=1$, so ist

$$a = \frac{1}{1 + \tau_{n_g, i}/\tau_i} \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{1 + \tau_i/\tau_{n_g, i}}.$$

Für die Gleichgewichtskonzentration n_{g_∞} des unendlich großen Kristalles sind die Abtrennungsarbeit $\varphi_{1/2}$ von der Halbkristallage und das mittlere Schwingungsvolumen $\tilde{v}_{1/2}$ eines Bausteines in dieser Lage maßgebend, so daß

$$n_{g_\infty} = \frac{1}{\tilde{v}_{1/2}} e^{-\varphi_{1/2}/kT}. \quad (10)$$

Aus (7a) und (10) erhält man für das Verhältnis n_g/n_{g_∞} den Ausdruck

$$\frac{n_g}{n_{g_\infty}} = \frac{\tilde{v}_{1/2}}{\tilde{v}_{n_g}} e^{\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{n_g}/kT}. \quad (11)$$

Diese Gleichung stellt eine verallgemeinerte Form der bekannten THOMSON-GIBBSSchen Gleichung für das DULONGSche Temperaturgebiet dar. Für tiefe Temperaturen ist nach (4) $\tilde{v}_{n_g} = \tilde{v}_{1/2} = \frac{2\pi m}{kT} \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^3$ und danach

$$\frac{n_g}{n_{g_\infty}} = e^{\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{n_g}/kT},$$

d. h. man erhält die Gleichung, die früher von STRANSKI und Verfasser¹⁾ abgeleitet wurde.

Auf Grund des Obigen muß man die von STRANSKI und Verfasser²⁾ gefundenen Gleichgewichtsbedingungen endlicher Kristalle, wonach die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein, berechnet auf Grund der Verdampfung einer ganzen obersten Flächennetzebene, für alle Flächen der Gleichgewichtsform gleich sein muß und außerdem gleich der mittleren Abtrennungsarbeit pro Baustein, berechnet auf Grund der Verdampfung einer ganzen äußersten Reihe eines zweidimensionalen Keimes, gebildet auf einer der Flächen der Gleichgewichtsform, noch durch folgende Bedingung ergänzen: Der geometrische Mittelwert der mittleren Schwingungsvolumina, berechnet auf Grund der sukzessiven Verdampfung einer ganzen obersten Flächennetzebene, muß gleich sein für alle Flächen der Gleichgewichtsform des Kristalles und außerdem gleich dem geometrischen Mittelwert der mittleren Schwingungsvolumina, berechnet für eine ganze äußerste Reihe des zweidimensionalen Keimes, gebildet auf einer der Flächen des Gleichgewichtskristalles.

Gleichung (11) kann auf Grund eines sehr anschaulichen Kreisprozesses abgeleitet werden, bei dem man auch den Unterschied der freien Energie der an verschiedenen Lagen der Kristalloberfläche schwingenden Atomen berücksichtigt.

Bekanntlich ist die freie Energie eines harmonischen Oszillators mit s Freiheitsgraden nach der statistischen Thermodynamik durch den Ausdruck

$$f = -kT \ln \frac{(2\pi mkT)^{s/2}}{\hbar^s} \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{s/2} \cdot \frac{1}{\nu^s} = -kT \ln \left(\frac{A}{A_0}\right)^s$$

¹⁾ R. KAISCHEW und I. N. STRANSKI, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 114.
I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Physik. Z. **36** (1935) 393. ²⁾ I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 100, 312.

gegeben, wo $\Delta^s = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{s/2} \cdot \frac{1}{\nu^s}$ das mittlere Schwingungsvolumen im s -dimensionalen Raum darstellt und $\Delta_0 = \frac{\hbar}{(2\pi m k T)^{1/2}}$ ist. Daraus ergibt sich die Differenz der freien Energie zweier Oszillatoren zu

$$f_1 - f_2 = -kT \ln \left(\frac{\Delta_1}{\Delta_0} \right)^{s_1} + kT \ln \left(\frac{\Delta_2}{\Delta_0} \right)^{s_2}.$$

Ist die Anzahl der Freiheitsgrade s gleich für beide Oszillatoren, besitzen sie jedoch verschiedene Frequenzen, so ist

$$f_1 - f_2 = kT \ln \left(\frac{\Delta_2}{\Delta_1} \right)^s = skT \ln \frac{\nu_1^{-1}}{\nu_2}.$$

Besitzen dagegen beide Oszillatoren gleiche Frequenz, jedoch eine verschiedene Anzahl von Freiheitsgraden, so ist

$$f_1 - f_2 = (s_2 - s_1)kT \ln \frac{\Delta}{\Delta_0}.$$

Zur Ableitung von (11) führen wir jetzt folgenden Kreisprozeß durch:

1. Wir verdampfen vom Kristall, welcher im Gleichgewicht mit der Gasphase mit Konzentration n_g steht, eine ganze oberste Flächen netzebene, bestehend aus n_0 Atomen. Die dabei gewonnene Arbeit ist

$$A_1 = n_0 kT.$$

2. Wir dilatieren den erhaltenen Dampf vom Gleichgewichts druck des endlichen Kristalles p_{n_g} bis zum Gleichgewichtsdruck des unendlich großen Kristalles $p_{n_{g\infty}}$:

$$A_2 = n_0 kT \ln \frac{p_{n_g}}{p_{n_{g\infty}}}.$$

¹⁾ Dieses Resultat läßt sich sehr anschaulich auch folgendermaßen ableiten: Die potentielle Energie des Oszillators bei einem Abstand r von der Gleichgewichtslage ist

$$A = (2\pi\nu)^2 m r^2 / 2,$$

so daß bei konstantem Abstand r

$$dA = 4\pi m r^2 \nu d\nu = (2\pi\nu)^2 m r^2 d\nu / \nu.$$

Uns interessiert die Arbeit zur Frequenzänderung bei einem mittleren Abstand \bar{r} von der Gleichgewichtslage, welcher der betreffenden Temperatur entspricht, und für diesen gilt (bei einem dreidimensionalen Oszillator) bekanntlich $(2\pi\nu)^2 m \bar{r}^2 = 3kT$, so daß $dA = (2\pi\nu)^2 m \bar{r}^2 d\nu / \nu = 3kT d\nu / \nu$. Daraus folgt für die Arbeit ΔA zur isotherm reversiblen Frequenzänderung des Oszillators der Ausdruck

$$\Delta A = 3kT \ln \frac{\nu_2}{\nu_1}.$$

3. Wir kondensieren den Dampf auf den unendlich großen Kristall:

$$A_3 = -n_0 k T.$$

4. Wir spalten von der Halbkristallage des unendlich großen Kristalles n_0 Atome ab und bauen aus diesen die ursprüngliche Netzebene auf den endlichen Kristall wieder auf. Dabei betrachten wir die Atome als dreidimensionale Oszillatoren mit verschiedenen Frequenzen:

$$A_4 = - \sum \left(\varphi_{1/2} - \varphi_i + k T \ln \frac{\tilde{v}_{1/2}}{\tilde{v}_i} \right).$$

Da nach dem zweiten Hauptsatz $A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0$, so ist

$$n_0 k T \ln \frac{p_{n_g}}{p_{n_{g\infty}}} = \sum_1^{n_0} \left(\varphi_{1/2} - \varphi_i + k T \ln \frac{\tilde{v}_{1/2}}{\tilde{v}_i} \right) = n_0 \varphi_{1/2} - \sum_1^{n_0} \varphi_i + k T \ln \frac{\prod_{i=1}^{n_0} \tilde{v}_i}{\prod_{i=1}^{n_0} \tilde{v}_i},$$

woraus folgt

$$k T \ln \frac{p_{n_g}}{p_{n_{g\infty}}} = \varphi_{1/2} - \sum_1^{n_0} \varphi_i/n_0 + k T \ln \frac{\tilde{v}_{1/2}}{\sqrt[n_0]{\prod_{i=1}^{n_0} \tilde{v}_i}} = \varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{n_g} + k T \ln \frac{\tilde{v}_{1/2}}{\sqrt[n_0]{\prod_{i=1}^{n_0} \tilde{v}_i}},$$

bzw.

$$\frac{p_{n_g}}{p_{n_{g\infty}}} = \frac{n_g}{n_{g\infty}} = \frac{\tilde{v}_{1/2}}{\tilde{v}_{n_g}} e^{\varphi_{1/2} - \bar{\varphi}_{n_g}/kT}.$$

Will man die obigen Ergebnisse an das bisher oft benutzte Modell eines homöopolaren Kristalles mit einfachem kubischem Gitter, bei dem nur Kräfte zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt werden, anwenden, so muß man folgendermaßen vorgehen: Man muß den Kristall als aus $N = n^3$ (n ist die Anzahl der Bausteine, welche eine Kante des kubischen Kristalles bilden) unabhängigen harmonischen Oszillatoren betrachten, indem jedes Atom an so vielen Schwingungen beteiligt ist, wieviel Bindungen im Gitter es besitzt. Da alle Bindungen gleichstark sind, so ist auch die Frequenz ν in Richtung jeder beliebigen Bindung die gleiche. Das geometrische Mittel der Frequenzen eines Atoms für zwei bzw. drei gegeneinander senkrechten Richtungen ist auch immer gleich ν .

Bei der Berechnung des Unterschiedes der freien Energie für zwei verschiedene Lagen im Gitter kommt es bei diesem Kristallmodell also nur auf die Differenz der Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade der Atome in den betreffenden Lagen an.

Nach dem Obigen ist die freie Energie der s -fach gebundenen Atoms gleich

$$f_s = -k T \ln \left(\frac{A}{A_0} \right)^s = -k T \ln \frac{A^s A_0^{3-s}}{A_0^3} = -k T \ln \frac{\tilde{v}_s}{v_0},$$

wo $\tilde{v}_s = \Delta^s \Delta_0^{3-s}$ das mittlere Schwingungsvolumen im dreidimensionalen Raum darstellt und $v_0 = h^3 / (2\pi m k T)^{3/2}$ ist.

Für die Berechnung des geometrischen Mittelwertes \tilde{v}_n der mittleren Schwingungsvolumina der Atome der obersten 100-Flächen-netzebene des kubischen Kristalles (mit n Bausteinen in der Kante) bei der sukzessiven Verdampfung der ganzen Flächennetzebene ist es am einfachsten so vorzugehen, daß man zunächst der Reihe nach alle Atome der Flächennetzebene mit Ausnahme der beiden benachbarten Kantenreihen verdampft. Alle diese $(n-1)^2$ -Bausteine sind dreifach gebunden, also genau so wie am halben Kristall¹⁾. Dann verdampft man die Atome der beiden Kantenreihen mit Ausnahme des Eckenbausteines. Alle diese $2(n-1)$ Atome sind zweifach gebunden. Schließlich verdampft man den restlichen einfach gebundenen Baustein. Danach berechnet sich der geometrische Mittelwert \tilde{v}_n zu

$$\tilde{v}_n = \sqrt[n^2]{\tilde{v}_3^{(n-1)^2} \tilde{v}_2^{2(n-1)} \tilde{v}_1} = \Delta^3 \left(\frac{\Delta_0}{\Delta} \right)^{2/n} = \tilde{v}_{1/2} \left(\frac{v_0}{\tilde{v}_{1/2}} \right)^{2/3n}.$$

In ähnlicher Weise kann man auch den geometrischen Mittelwert für die äußerste Reihe des quadratischen, zweidimensionalen Keimes (mit n' Bausteinen in der Randreihe), gebildet auf die 100-Fläche des obigen Kristalles, berechnen. Zu diesem Zweck verdampft man zunächst die $(n'-1)$ Bausteine, die alle dreifach gebunden sind, und dann den letzten zweifach gebundenen Baustein. Danach ergibt sich für $\tilde{v}_{n'}$ der Wert

$$\tilde{v}_{n'} = \sqrt[n']{\tilde{v}_3^{(n-1)} v_2} = \Delta^3 \left(\frac{\Delta_0}{\Delta} \right)^{1/n'}.$$

Da für das hier behandelte Modell $n = 2n'$, so ist also $\tilde{v}_n = \tilde{v}_{n'}$.

Die mittlere Abtrennungsarbeit φ_n , berechnet für die 100-Flächen-netzebene des kubischen Kristalles mit n Bausteinen in der Kante, ist nach STRANSKI und Verfasser¹⁾ $\bar{\varphi}_n = 3\varphi - 2\varphi/n = \varphi_{1/2} - 2\varphi/n$, wo φ die Arbeit zur Lösung einer Bindung bedeutet. Danach ergibt sich für die Gleichgewichtskonzentration des Kristalles mit n Bausteinen in der Kante der Ausdruck

$$n_g = \frac{1}{\tilde{v}_{1/2}} \left(\frac{\tilde{v}_{1/2}}{v_0} \right)^{2/3n} e^{-\varphi_{1/2} + (2\varphi/n)/kT},$$

und für diejenige des unendlich großen Kristalles

$$n_{g\infty} = \frac{1}{\tilde{v}_{1/2}} e^{-\varphi_{1/2}/kT},$$

so daß

$$\frac{n_g}{n_{g\infty}} = \frac{p_n}{p_\infty} = \left(\frac{\tilde{v}_{1/2}}{v_0} \right)^{2/3n} e^{2\varphi/nkT} = \left(\frac{\Delta}{\Delta_0} \right)^{2/n} e^{2\varphi/nkT}.$$

¹⁾ Vgl. I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW, Physik. Z. 36 (1935) 393.

Zum Schluß soll noch die spezifische Oberflächenenergie σ_{100} der 100-Fläche angegeben werden. Sie ist durch die halbe Arbeit gegeben, die nötig ist, um einen Baustein aus dem Kristallinneren in die oberste 100-Flächennetzebene zu überführen, geteilt durch die Fläche, die einem einzelnen Baustein in der 100-Fläche entfällt. Da das Atom im Kristallinneren sechsfach und dasjenige in der 100-Fläche fünffach gebunden ist, so ergibt sich für σ_{100} der Wert

$$\sigma_{100} = \left(\varphi + kT \ln \frac{A}{A_0} \right) / 2r_0^2,$$

wo r_0 den Abstand zwischen zwei nächsten Nachbarn im Gitter bedeutet. Berücksichtigt man noch, daß $Nr_0^3\rho = M$ und $a = nr_0$ ist (a ist die Kantenlänge des kubischen Kristalles), so erhält man aus der obigen Gleichung direkt die THOMSON-GIBBSSCHE Gleichung in der bekannten Form $\ln \frac{p_a}{p_\infty} = \frac{4\sigma M}{\rho RT a}$.

Sofia, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Ionenradien und periodisches System.

II. Mitteilung.

Berechnung der Ionenradien mit Hilfe atomphysikalischer Größen.

Von

Ernst Kordes¹⁾.

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie
der Universität Leipzig Nr. 397.)

(Eingegangen am 30. 10. 40.)

Es wird eine Gleichung zur Berechnung der Ionenradien aufgestellt, die nur allgemeine atomphysikalische Größen enthält. Dieser Gleichung, die formal mit einer von L. PAULING benutzten Gleichung übereinstimmt, liegt eine entsprechende aus dem BOHRschen Atommodell wasserstoffähnlicher Elemente sich ergebende Beziehung zugrunde. Die mit der neuen Gleichung berechneten Ionenradien stimmen mit den bisher bekannten Werten sehr gut überein. Mit zusätzlichen Annahmen über die abschirmende Wirkung der äußeren *d*- und *s*-Elektronen werden auch die Radien der niedrigerwertigen Ionen berechnet.

1. Teil. Die Radien der Ionen voller Wertigkeit.

In der ersten Mitteilung²⁾ wurde gezeigt, daß sich die Ionenradien der Elemente vermittelst einfacher empirischer Beziehungen in guter Übereinstimmung mit den bisher empirisch oder theoretisch vermittelten Ionenradien berechnen lassen. Die entsprechende Grundgleichung (7) der I. Mitteilung lautet für zwei Elemente ein und der selben Edelgasreihe:

$$\left(\frac{1}{r_u}\right)_Z - \frac{Z}{c} = \left(\frac{1}{r_u}\right)_{Z'} - \frac{Z'}{c}. \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeutet: r_u den univalenten Ionenradius eines Elements, Z bzw. Z' die Ordnungszahl; c ist eine für jede Edelgasreihe konstante Größe. Zwischen dem univalenten Radius r_u und dem Radius des betreffenden Ions von der tatsächlichen Wertigkeit z besteht nach L. PAULING³⁾ die Beziehung:

$$r_z = r_u \cdot z^{2/(\nu - 1)}, \quad (2)$$

in der ν der BORNsche Abstoßungsexponent ist⁴⁾.

¹⁾ Der Inhalt des 1. Teiles dieser Arbeit wurde vom Verfasser am 26. X. 1940 auf der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Leipzig vorgetragen.

²⁾ E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 213—228. ³⁾ L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 165. Z. Kristallogr. **67** (1928) 377. ⁴⁾ Hier wird für den BORNschen Abstoßungsexponent die Bezeichnung ν statt, wie üblich, n benutzt, um weiter unten Verwechslungen mit der Hauptquantenzahl n zu vermeiden.

Wie in der I. Mitteilung gezeigt wurde, ergibt sich ν aus c auf Grund der einfachen empirischen Beziehung:

$$c = 2(\nu - 4). \quad (3)$$

Dadurch, daß die univalenten Radien der Anionen C^{4-} , Si^{4-} , Ge^{4-} , Sn^{4-} und Pb^{4-} alle als gleich groß angenommen wurden ($r_u = 3.95 \text{ \AA}$ bzw. $1/r_u = 0.26 \text{ \AA}^{-1}$) und die Gerade $1/r_u = f(Z)$ der Heliumreihe durch den Nullpunkt der Koordinaten gelegt wurde, konnten in der I. Mitteilung nach Einsetzen der ν -Werte die Radien der edelgasähnlichen Ionen berechnet werden. In ähnlicher Weise wurden auch die Radien der edelgasunähnlichen Ionen der Cu -, Ag - und Au -Reihe erhalten.

Der empirischen Grundgleichung (1) kann man durch einfache Umformung und Zusammenfassung gewisser Glieder folgende Gestalt geben:

$$r_u = Z - \frac{c}{Z' - (1/r_u)Z' \cdot c} = \frac{c}{Z - S}. \quad (4)$$

Diese Gleichung ist aber formal identisch mit der von L. PAULING bei seiner Berechnung der Ionenradien benutzten Gleichung. Sie ergibt sich aus dem BOHRschen Atommodell für wasserstoffähnliche Elemente. Die Größe S , die Abschirmungskonstante, berücksichtigt die abschirmende Wirkung der inneren Elektronen, so daß sich die für den Wirkungsradius der Ionen maßgebenden äußeren Elektronen nur noch unter der anziehenden Wirkung der effektiven Kernladung:

$$Z_{\text{eff.}} = Z - S \quad (5)$$

befinden.

Um die Ionenradien berechnen zu können, hatte L. PAULING zuvor für zahlreiche Elemente die Größe der Abschirmungskonstante S teils wellenmechanisch, teils aus der Refraktion der Ionen berechnet¹⁾. Innerhalb der He - und Ne -Reihe bleiben die S -Werte nach L. PAULING jeweils konstant. Bei den übrigen Edelgasreihen ändert sich jedoch S von Element zu Element, und zwar wird diese Änderung ΔS von Edelgasreihe zu Edelgasreihe mit steigender Ordnungszahl des zugehörigen Edelgases größer.

Den Faktor c , der für jede Edelgasreihe eine Konstante darstellt, konnte L. PAULING dagegen nicht theoretisch ableiten. Er ermittelte ihn daher empirisch aus dem Atomabstand bei den Alkalihalogeniden. Für Li^{1+} nahm er einen Radius von 0.60 \AA an.

¹⁾ L. PAULING, Proc. Roy. Soc. London A, **114** (1927) 181. J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 765. Vgl. auch Z. Kristallogr. **81** (1932) 1.

Die in der I. Mittelung durchgeföhrte Berechnung der Ionenradien unterschied sich von derjenigen von L. PAULING dadurch, daß die univalenten Radien von C^{4+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} und Pb^{4+} alle als gleich groß und S innerhalb jeder Edelgasreihe als konstant angenommen wurde. Außerdem wurde für r die empirische Beziehung (3) gefunden. Trotz dieser Vereinfachungen wurde gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Radien und mit den von L. PAULING berechneten Werten erhalten. Hieraus kann man folgern, daß S für jede Edelgasreihe tatsächlich mit guter Annäherung konstant, und daß ferner die empirische Beziehung (3) gut erfüllt ist.

Im folgenden wird der Versuch unternommen, die Ionenradien theoretisch aus dem Atombau zu berechnen, indem nunmehr in der Gleichung (4) nicht nur S , sondern auch c in einen einfachen Zusammenhang mit atomphysikalischen Konstanten gebracht wird. Die Ionen können bekanntlich, wie die Erfahrungen der physikalischen und der Kristallchemie, darunter besonders die grundlegenden Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT und seiner Mitarbeiter, gezeigt haben, in erster Näherung als Kugeln angesehen werden, deren Größe und Gestalt nur unter dem Einfluß besonders stark deformierender Kräfte verändert werden. Aus diesem Grunde konnte auch L. PAULING die Gleichung (4)

$$r_n = \frac{c}{Z - S}$$

seinen Berechnungen zugrunde legen. Diese Gleichung folgt, wie bereits erwähnt, aus dem BOHRSCHEN Atommodell. Für wasserstoffähnliche Atome ergibt sich der Radius r der verschiedenen Quantenbahnen aus der bekannten Gleichung¹⁾

$$r = \left[\frac{h^2}{4 \pi^2 \cdot m \cdot e^2} \right] \cdot \frac{1}{Z - S} \cdot q^2. \quad (6)$$

Hier bedeutet q die Quantenzahl der betreffenden Elektronenbahn. Der in eckige Klammern gesetzte Quotient hat nach Einsetzen der bekannten Zahlenwerte für h , π , m und e^2 ²⁾ den Wert $0'531 \cdot 10^{-8}$ cm. Dies ist zugleich die Größe des Radius des Wasserstoffatoms im Grundzustand, d. h. bei $q=1$.

¹⁾ A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1919, S. 243 und 244; vgl. auch H. G. GRIMM im Handbuch der Physik, Bd. XXII (1926) 504.

²⁾ h - PLANCKSCHES Wirkungsquantum, m - Masse eines Elektrons, e Ladung eines Elektrons.

Setzt man $0.531 \cdot q^2 = c$, so wird Gleichung (6) identisch mit Gleichung (4).

Die scheinbaren oder Wirkungsradien von Ionen sind stets größer als die tatsächlichen Ionenradien. Man kann die Wirkungsradien — und nur mit diesen wollen wir uns hier befassen — als Radien scheinbarer Quantenbahnen mit verhältnismäßig hoher Quantenzahl q betrachten. An anderer Stelle¹⁾ habe ich gezeigt, daß man zu nahezu vollständiger Übereinstimmung mit den bisher bekannten Ionenradien gelangt, wenn man zur Berechnung der univalenten Ionenradien in Gleichung (6) die Abschirmungskonstante S der Anzahl der abschirmend wirkenden inneren Elektronen gleichsetzt und für q einfache ganze Zahlen benutzt. Dazu kam noch auf der rechten Seite der Gleichung (6) der Proportionalitätsfaktor $1/4$. Hiernach wurde also sämtlichen inneren Elektronen der Ionen (e_{innere}) die abschirmende Wirkung eins zugeschrieben, während die äußeren Elektronen der Ionen keine abschirmende Wirkung ausüben sollten. Es sollte also allgemein die Gleichung

$$S = Z - e_z - e_{\text{äußere}} = e_{\text{innere}} \quad (7)$$

gelten, wenn e_z die Zahl der Valenzelektronen (unter Berücksichtigung des Vorzeichens) und $e_{\text{äußere}}$ die Zahl der nicht abschirmend wirkenden äußeren Elektronen ist. Der Ionenradius r_v sollte also innerhalb jeder Horizontalreihe des periodischen Systems praktisch umgekehrt proportional der Zahl der äußeren Elektronen ansteigen.

Diese gegenüber der Theorie stark vereinfachte Beziehung (7) konnte allerdings nur angenähert zutreffen. Die innerhalb ein und derselben Schale befindlichen Elektronen — wir wollen zur Vereinfachung nur Kreisbahnen annehmen — stoßen sich gegenseitig ab und üben daher in der äußeren Schale ebenfalls eine, wenn auch nur sehr viel geringere abschirmende Wirkung aus. Je kleiner der Radius, je stärker also die Krümmung der betreffenden äußeren Edelgasschale ist, um so merklicher wird diese abschirmende Wirkung der äußersten Elektronen sein. Bei den schwereren Ionen, beginnend mit der Cu-Reihe, kann man jedoch, wie sich herausgestellt hat, die sehr geringe abschirmende Wirkung der äußersten Elektronen gegenüber der abschirmenden Wirkung der gesamten inneren Elektronen

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Leipzig am 26. X. 1940, vgl. das Referat in Z. Elektrochem. im Druck.

Tabelle 1.

Übersicht über die Elektronenanordnung in einigen Elementen*).

		K	L	M			N			O			P			Q
	n =	1	2	3			4			5			6			7
Z	Element	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	s	
2	He	2														
10	Ne	2	2	6												
18	Ar	2	2	6	2	6										
22	Ti	2	2	6	2	6	2									
23	V	2	2	6	2	6	3									
24	Cr	2	2	6	2	6	5									
25	Mn	2	2	6	2	6	5									
26	Fe	2	2	6	2	6	6									
27	Co	2	2	6	2	6	7									
28	Ni	2	2	6	2	6	8									
29	Cu	2	2	6	2	6	10									
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6							
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4						
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5						
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7						
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8						
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10						
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10						
54	X	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2	
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2	
71	Cp	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	2	
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2	
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2	
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2	
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8	2	
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	

*) Kursive Ziffern = innere Elektronen; fett gedruckte Ziffern = 4f-Elektronen.

vernachlässigen. Von der *Cu*-Reihe an ist demnach *S* gleich der Zahl der inneren Elektronen (vgl. Tabelle 1 und 2). Hier gilt also die Gleichung (7) ohne Korrektur. Bei der äußersten Edelgasschale der *Ar*-Reihe mußte jedoch den beiden $3s$ -Elektronen noch die verminderte abschirmende Wirkung ($1 - 0.35$) und in der *Ne*-Reihe sogar noch den sechs äußersten $2p$ -Elektronen eine geringe abschirmende Wirkung im Betrage von ($1 - 0.975$) zugeschrieben werden. Entsprechend erhalten wir also für die Ionen der *Ne*-Reihe den korrigierten *S*-Wert:

$$S = Z - e_z - 6 \cdot 0.975 = 4.15$$

und für die Ionen der *Ar*-Reihe entsprechend:

$$S = Z - e_z - 6 - 2 \cdot 0.35 = 11.30.$$

Bei den heliumähnlichen Ionen ist allein die *K*-Schale vorhanden, in der nur zwei *1s*-Elektronen kreisen (vgl. Tabelle 1). Man kann daher bei diesen Ionen *S* praktisch gleich null setzen. L. PAULING berechnete für diese Ionen wellenmechanisch $S = 0.188$, also ebenfalls nahezu null.

Hiermit sind uns die Werte der Abschirmungskonstanten *S* auf Grund des Atombaues bis einschließlich der Xenonreihe bekannt. Sie sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zum Vergleich sind in dieser Tabelle auch die von L. PAULING wellenmechanisch bzw. über die Molrefraktion berechneten *S*-Werte mit angegeben. Die vorletzte Spalte der Tabelle 2 enthält nach PAULING die *S*-Werte der nullwertigen Ionen; in der letzten Spalte sind nach L. PAULING die Bereiche der *S*-Werte jeder Reihe angegeben.

Tabelle 2.

	Zahl der inneren Elektronen	<i>S</i> korrig.	Von PAULING berechnet	
			<i>S₀</i>	<i>S</i>
<i>He</i> -Reihe . . .	0	0	0.188	0.188
<i>Ne</i> -	4	4.15	4.52	4.52
<i>Ar</i> -	10 + (2)	11.30	10.87	11.16 bis 10.31
<i>Cu</i> -	18	18.00	17.70	17.61 „ 17.49
<i>Kr</i> -	28	28.00	26.83	27.83 „ 24.83
<i>Ag</i> -	36	36.00	35.10	34.79 „ 32.62
<i>X</i> -	46	46.00	41.80	43.76 „ 37.88
<i>Cp</i> -	46 + (14)	57.48	—	—
<i>Au</i> -	54 + (14)	67.58	62.70	62.03 „ 57.34
<i>Rn</i> -	64 + (14)	77.58	72 ¹⁾)	—

Von *La* bis *Cp* kommen jedoch bekanntlich 14 4*f*-Elektronen hinzu, die nicht von der äußersten *O*-Schale aufgenommen, sondern in der nächst tieferen *N*-Schale eingelagert werden (vgl. Tabelle 1). Diese 14 4*f*-Elektronen üben daher, wie sich herausgestellt hat, eine wenn auch nicht volle, so immerhin noch erhebliche abschirmende Wirkung, zunächst vom Betrage (1-0.19), aus. Für die Elemente *Ce* bis *Os* berechnet sich *S* demnach mit der erweiterten Gleichung (7):

$$S = Z - e_z - e_{\text{äußere}} - x \cdot 0.19, \quad (7a)$$

¹⁾ L. PAULING, Z. Kristallogr. 81 (1932) 1; die übrigen Werte nach L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 765.

wenn x die Anzahl der im betreffenden Ion vorhandenen $4f$ -Elektronen bedeutet. Von Cp^+ an ist $x=14$. Die Wirkung dieser Elektronen nähert sich dem vollen Wert 1, sobald mit steigender Ordnungszahl die Xenonschale von weiteren abgeschlossenen Elektronenschalen umhüllt wird. Daher wurde diesen 14 $4f$ -Elektronen in der Au - und in der Rn -Reihe bereits der S -Wert ($1-0'03$) zuerteilt. Zur Berechnung von S ist daher für die Au - und die Rn -Reihe in Gleichung (7a) der Faktor $0'19$ durch die Zahl $0'03$ zu ersetzen.

Diese geringen Korrekturen für die abschirmende Wirkung der äußeren Elektronen bei den Ne - und den Ar -ähnlichen Ionen sowie der 14 $4f$ -Elektronen, die im Verlauf der Lanthanidenreihe eingelagert werden, wurden empirisch ermittelt. Im übrigen wurde aber, wie bereits erwähnt, S gleich der Zahl der inneren Elektronen gesetzt; es wird also allen inneren Elektronen, mit Ausnahme der 14 $4f$ -Elektronen, die abschirmende Wirkung eins, allen äußersten Elektronen dagegen, mit Ausnahme der Ne - und Ar -Reihe, die Wirkung null zuerteilt.

Die Werte der Tabelle 2 zeigen, daß auf diese einfache Weise auf Grund des Atombaues für die Abschirmungskonstante Zahlenwerte erhalten werden, die sich zum Teil nur unwesentlich von den durch L. PAULING wellenmechanisch berechneten unterscheiden.

Mit den neuen S -Werten lassen sich die univalenten Ionenradien sämtlicher Elemente des periodischen Systems (ausgenommen Co^{8+} , Ni^{8+} , Rh^{8+} , Pd^{8+} und Ir^{8+} , Pt^{8+} , auf die wir weiter unten noch zurückkommen) ausgezeichnet berechnen, wenn man in Gleichung (6)

$$q = \frac{\Sigma (s + p) + 4}{n + 2} \quad (8)$$

setzt. Hier enthält der Zähler die um 4 erweiterte Summe der in der betreffenden Edelgaskonfiguration insgesamt enthaltenen s - und p -Elektronen; n bedeutet die Hauptquantenzahl des zugehörigen Edelgases.

Die aus dem BOHRschen Atommodell wasserstoffähnlicher Elemente sich ergebende Gleichung (6) erhält mithin zur Berechnung der univalenten Ionenradien sämtlicher Elemente des periodischen Systems nachfolgende einfache Gestalt:

$$r_u = \left[\frac{h^2}{4 \pi^2 \cdot m \cdot e^2} \right] \cdot \frac{1}{Z - S} \cdot \left[\frac{\Sigma (s + p) + 4}{n + 2} \right]^2 \quad (9)$$

Der in der ersten eckigen Klammer stehende Quotient hat, wie bereits oben erwähnt, den universellen Wert 0'531 Å; s , p und n ergeben sich aus dem Elektronenbau der Ionen, ebenso auch S auf Grund der Beziehung (7), wobei allerdings bei den Ionen der *Ne*- und *Ar*-Reihe sowie der Elemente mit einer höheren Ordnungszahl als *La* (57) die oben besprochenen geringen Korrekturen zu berücksichtigen sind.

Gleichung (9) gestattet mithin, die univalenten Ionenradien der Elemente mit Hilfe physikalischer Konstanten, die sich aus dem Atombau ergeben, in einfacher Weise zu berechnen. Mit der PAULING-schen Beziehung (2) erhält man dann aus den univalenten die tatsächlichen Ionenradien, wobei man die Größe des BORNschen Abstoßungsexponenten ν vermittelst Gleichung (3) erhält, in der nunmehr nach obigen Ausführungen

$$c = 0'531 \cdot \left[\frac{\Sigma(s + p) + 4}{n + 2} \right]^2 \quad (10)$$

ist. Die hieraus sich ergebenden c - und ν -Werte sind in Tabelle 3 angegeben und den von L. PAULING benutzten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 3.

	n	$\Sigma(s + p)$	c		ν	
			ber.	nach PAULING ¹⁾	ber.	nach PAULING ²⁾
<i>He</i> -Reihe	1	2	2'124	1'69	5'06	5
<i>Ne</i> -Reihe	2	10	6'50	6'1	7'25	7
<i>Ar(Cu)</i> -Reihe	3	18	10'28	10'9	9'14	9
<i>Kr(Ag)</i> -Reihe	4	26	13'27	15'5	10'63	10
<i>X(Au)</i> -Reihe	5	34	15'65	23'1	11'82	12
<i>Rn</i> -Reihe	6	42	17'56	—	12'78	—

Berechnet man mit den in Tabelle 2 und 3 angegebenen Werten für S und ν nach Einsetzen der dazugehörigen n -, s - und p -Werte und der universellen Konstante 0'531 Å mit Gleichung (9) und (2) die Ionenradien der Elemente, so erhält man die in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellten Zahlenwerte. Man erkennt in Tabelle 4 die ausgezeichnete Übereinstimmung mit den von L. PAULING halb-theoretisch berechneten bzw. mit den von V. M. GOLDSCHMIDT und anderen Forschern empirisch ermittelten Ionenradien. Nur bei den

¹⁾ Berechnet mit den von PAULING theoretisch erhaltenen S -Werten und Ionenradien. ²⁾ L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 765.

3- und 4-wertigen negativen Ionen sind größere Abweichungen von den Vergleichswerten zu finden. Da jedoch diese hochgeladenen Anionen in Kristallen und Verbindungen kaum jemals ohne erhebliche Deformation bestehen dürften, sofern sie überhaupt noch in ionogener und nicht viel eher in homöopolarer Bindung auftreten, so ist es mehr oder weniger zwecklos, Radien für diese Anionen berechnen zu wollen. Es soll daher hier auf die Berechnung der Ionenradien der 3- und 4-wertigen Anionen kein Wert gelegt werden; die diesbezüglichen Zahlenwerte sind in Tabelle 4 nur der Vollständigkeit halber mit aufgenommen.

In Tabelle 5 sind gesondert die Ionenradien der 3- und 4-wertigen seltenen Erden aufgenommen worden. Die S-Werte wurden für beide Wertigkeitsstufen nach Gleichung (7a) berechnet, wobei zu beachten ist, daß bei den 4-wertigen Ionen ein 4f-Elektron als Valenzelektron anzusehen ist. Die Berechnung ergibt die wohlbekannte Lanthanidenkontraktion. Die mit der empirisch gewählten Abschirmungskonstante (1-0'19) der 4f-Elektronen berechneten Ionenradien sind allerdings etwas kleiner als die empirischen Werte, die von V. M. GOLDSCHMIDT auf Grund der Messungen von W. H. ZACHARIASEN erhalten wurden. So wird hier für die letzte seltene Erde Cp_{71}^{3+} ein Radius von 0'934 Å berechnet, während V. M. GOLDSCHMIDT 0'99 Å angibt. Eine höhere Abschirmungskonstante der 4f-Elektronen ergibt jedoch für Hf^{4+} einen Radius, der größer als derjenige von Zr^{4+} ist, dies würde aber in Widerspruch zu den experimentellen Erfahrungen stehen, die durchaus dafür sprechen, daß der Ionenradius von Hf^{4+} um einen sehr geringen Betrag kleiner ist als der von Zr^{4+}). Im übrigen ist hier die Differenz gegenüber dem Wert von GOLDSCHMIDT bei Cp^{3+} ähnlich wie bei La^{3+} ; bei letzterem wird hier ein Radius von 1'16 Å berechnet (in praktischer Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von L. PAULING), während V. M. GOLDSCHMIDT für La^{3+} 1'22 Å angibt. Zur empirischen Ermittlung der Ionenradien der seltenen Erden wurden die in den Oxyden röntgenographisch gefundenen Atomabstände $M^{3+}-O^{2-}$ benutzt. Verwendet man bei dieser subtraktiven Ermittlung der Ionenradien der seltenen Erden nicht den von V. M. GOLDSCHMIDT benutzten Ionenradius von O^{2-} (1'32 Å), sondern den hier berechneten Wert 1'35 Å, so wird der Unterschied zwischen den empirischen und den hier berechneten Radien der

¹⁾ Vgl. G. R. LEVI und G. PEYRONEL, Z. Kristallgr. **92** (1935) 190.

Tabelle 4. Ionenradien der Elemente. (r_z =Radius der Ionen)

r_z	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2
ber.				$H\ 1$ 2'12	$He\ 2$ —	$Li\ 3$ 0'71	$Be\ 4$ 0'38
P. ber.				2'08	—	0'60	0'31
G. emp.				1'54 ³⁾	1'22	0'78	0'34
ber.	$C\ 6$ 2'25	$N\ 7$ 1'60	$O\ 8$ 1'35	$F\ 9$ 1'34	$Ne\ 10$ —	$Na\ 11$ 0'95	$Mg\ 12$ 0'66
P. ber.	2'60	1'71	1'40	1'36	—	0'95	0'65
G. emp.	—	—	1'32	1'33	1'60 ⁴⁾	0'98	0'78
ber.	$Si\ 14$ 2'70	$P\ 15$ 2'12	$S\ 16$ 1'84	$Cl\ 17$ 1'80	$Ar\ 18$ —	$K\ 19$ 1'33	$Ca\ 20$ 0'99
P. ber.	2'71	2'12	1'84	1'81	—	1'33	0'98
G. emp.	1'98	—	1'74	1'81	1'92 ⁵⁾	1'33	1'06
ber.						$Cu\ 29$ 0'93	$Zn\ 30$ 0'72
P. ber.						0'96	0'74
G. emp.						—	0'83
ber.	$Ge\ 32$ 2'48	$As\ 33$ 2'11	$Se\ 34$ 1'91	$Br\ 35$ 1'90	$Kr\ 36$ —	$Rb\ 37$ 1'47	$Sr\ 38$ 1'15
P. ber.	2'72	2'22	1'98	1'95	—	1'48	1'13
G. emp.	—	—	1'91	1'96	2'04 ⁶⁾	1'49	1'27
ber.						$Ag\ 47$ 1'21	$Cd\ 48$ 0'96
P. ber.						1'26	0'97
G. emp.						1'13	1'03
ber.	$Sn\ 50$ 3'02	$Sb\ 51$ 2'55	$Te\ 52$ 2'29	$J\ 53$ 2'23	$X\ 54$ —	$Cs\ 55$ 1'74	$Ba\ 56$ 1'37
P. ber.	2'94	2'45	2'21	2'16	—	1'69	1'35
G. emp.	2'15	—	2'21	2'20	2'18 ⁷⁾	1'65	1'43
ber.							
P. ber.							
G. emp.							
ber.	$Pb\ 82$ 3'18	$Bi\ 83$ 2'68	$Po\ 84$ 2'43	85 2'36	$Rn\ 86$ —	87 1'86	$Ra\ 88$ 1'50
G. emp.	2'15	—	—	—	—	—	1'52 ⁸⁾

1) L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 765. 2) V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Mineral. **15** (1931) 73. 3) E. ZINTL und A. HARDER, Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 265. 4) J. DE SMEDT, W. H. KEESEOM und H. H. MOOY, Proc. Acad. Amsterdam **33** (1930) 255. 5) F. SIMON und v. SIMSON, Z. Physik **25**

der Wertigkeit z ; P. = L. PAULING¹⁾; G. = V. M. GOLDSCHMIDT²⁾.)

+ 3	+ 4	+ 5	+ 6	+ 7	+ 8		
B 5 0'25	C 6 0'18	N 7 0'14	O 8 0'11	F 9 0'09			
0'20	0'15	0'11	0'09	0'07			
—	—	—	—	—			
Al 13 0'52	Si 14 0'42	P 15 0'36	S 16 0'31	Cl 17 0'27			
0'50	0'41	0'34	0'29	0'26			
0'57	0'39	—	—	—			
Sc 21 0'81	Ti 22 0'68	V 23 0'59	Cr 24 0'52	Mn 25 0'46	Fe 26 0'42	Co 27 0'41	Ni 28 0'40
0'81	0'68	0'59	0'52	0'46	—	—	—
0'83	0'64	—	0'3—0'4	—	—	—	—
Ga 31 0'60	Ge 32 0'52	As 33 0'46	Se 34 0'41	Br 35 0'37			
0'62	0'53	0'47	0'42	0'39			
0'62	0'44	—	0'3—0'4	—			
Y 39 0'96	Zr 40 0'828	Nb 41 0'73	Mo 42 0'65	Ma 43 0'59	Ru 44 0'54	Rh 45 0'53	Pd 46 0'52
0'93	0'80	0'70	0'62	—	—	—	—
1'06	0'87	0'69	—	—	—	—	—
In 49 0'81	Sn 50 0'71	Sb 51 0'63	Te 52 0'57	J 53 0'52			
0'81	0'71	0'62	0'56	0'50			
0'92	0'74	—	—	—			
La 57 1'16	Ce 58 1'01						
1'15	1'01						
1'22	1'02						
Cp 71 0'93	Hf 72 0'825	Ta 73 0'74	W 74 0'68	Re 75 0'62	Os 76 0'570	Ir 77 0'562	Pt 78 0'555
— 0'99	—	—	—	—	—	—	—
Tl 81 0'95	Pb 82 0'84	Bi 83 0'75	Po 84 0'68	85 0'63			
0'95	0'84	0'74	—	—			
1'05	0'84	—	—	—			
Ac 89 1'27	Th 90 1'11	Pa 91 0'99	U 92 0'90				
— 1'02 ^{a)}	— 1'10	—	—	—			

(1924) 160. ^{b)} G. NATTA und A. G. NASINI, Nature 125 (1930) 889. ^{c)} G. NATTA und A. G. NASINI, Nature 125 (1930) 457. ^{d)} Nach L. PAULING, empirisch; zitiert bei V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Mineral. 15 (1931) 988. ^{e)} G. E. R. SCHULZE, Z. physik. Chem. (B) 32 (1938) 430.

Tabelle 5. Ionenradien der seltenen Erden in Å. (G. = V. M. GOLDSCHMIDT.)

	La^{3+}	Ce^{3+}	P_{r^3+}	Nd^{3+}	Il^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	$D_{8\text{--}3+}$	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tu^{3+}	Yb^{3+}	Cp^{3+}
	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Berechnet G. empir.)	1'159 1'22	1'140 1'18	1'121 1'16	1'101 1'15	1'084 —	1'068 1'13	1'051 1'13	1'034 1'11	1'019 1'09	1'002 1'07	0'988 1'05	0'976 1'04	0'961 1'04	0'948 1'00	0'934 0'99
									Tb^{4+}						
									65						
Berechnet G. empir.)			Ce^{4+}	P_{r^4+}											
			1'008 1'02	0'994 1'00											
												0'908 0'89			

seltenen Erden noch erheblich verringert. Da hier den $4f$ -Elektronen eine gleichbleibende abschirmende Wirkung zugeschrieben wird, so erhält man auch eine gleichmäßig abfallende, schwach konvex zur Z-Koordinate gekrümmte Kurve der Ionenradien der seltenen Erden. Nach den Angaben von V. M. GOLDSCHMIDT verläuft die Kurve der Ionenradien dagegen nicht ganz gleichmäßig. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die vereinfachende Annahme, daß alle 14 $4f$ -Elektronen dieselbe abschirmende Wirkung ausüben, in Wirklichkeit nicht streng zutrifft. Die Ionenradien der seltenen Erden sind hier übrigens erstmalig berechnet worden.

2. Teil. Die Radien von Ionen niedrigerer Wertigkeitsstufen.

Im vorigen Abschnitt wurden, mit Ausnahme der seltenen Erden, die Ionenradien nur derjenigen Wertigkeitsstufen berechnet, die den verschiedenen Elementen auf Grund ihrer Stellung im periodischen System zukommen. Im folgenden wird der Versuch unternommen, auch für die niedrigen Wertigkeitsstufen der Elemente die zugehörigen Ionenradien aus dem Atombau zu berechnen. Im vorigen Abschnitt gelang die Berechnung der Ionenradien, abgesehen von der geringfügigen empirischen Korrektur bei der Abschirmungskonstante eines Teiles der Elemente, ausschließlich mit Hilfe bekannter atomphysikalischer Konstanten. Die Berechnung der Radien von Ionen niedrigerer Wertigkeit erwies sich bei den

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Mineral. 15 (1931) 73.

edelgasähnlichen Elementen als recht einfach. Bei diesen Elementen befinden sich außerhalb der äußersten Schale mit 10 *d*-Elektronen nur *s*- und *p*-Elektronen. Nach Abgabe der Valenzelektronen verbleiben bei den niedrigerwertigen Ionen dieser Elemente außerhalb der äußersten *d*-Bahn offenbar nur *s*-Elektronen. Es kam also darauf an, die abschirmende Wirkung dieser beim Ion verbleibenden äußersten *s*-Elektronen zu ermitteln. Es erwies sich bei der Berechnung der Radien der niedrigerwertigen Ionen der edelgasähnlichen Elemente als ausreichend, wenn man den äußersten *s*-Elektronen, soweit sie beim Ion verbleiben, die abschirmende Wirkung ($1 + 0.8$) zuerteilt. Die *S*-Werte dieser Ionen berechnen sich also nach einer der Gleichung (7a) analogen Beziehung:

$$S = Z - e_z - e_{\text{äußere}} + x \cdot 0.80. \quad (11)$$

e_z ist wiederum die Zahl der abgegebenen Valenzelektronen (also die tatsächliche Wertigkeit); die Zahl der nichtabschirmenden äußersten Elektronen $e_{\text{äußere}}$ ist hier, wie bei allen edelgasähnlichen Ionen, gleich 10; x bedeutet die Zahl der bei dem betreffenden Ion verbleibenden Valenzelektronen (hier nur *s*-Elektronen)¹⁾. Die weitere Berechnung erfolgt hier genau in derselben Weise wie bei den Ionen voller Wertigkeit, nur daß hier die tatsächliche niedrigere Wertigkeit z einzusetzen ist. Die mit der als Mittelwert empirisch gefundenen Abschirmungskonstante der äußersten *s*-Elektronen (1 + 0.80) berechneten Radien der Ionen niedrigerer Wertigkeit der Elemente mit Achtzehnerschale sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Mit Ausnahme von Te^{4+} und Tl^{1+} , bei denen die Abweichungen merklich sind, stimmen die hier berechneten Werte mit den von V. M. GOLDSCHMIDT oder L. PAULING empirisch ermittelten Ionenradien gut überein.

Tabelle 6. Ionen niedrigerer Wertigkeitsstufen. A. Elemente mit Achtzehnerschale. (G. = V. M. GOLDSCHMIDT; P. = L. PAULING.)

	<i>As</i> ³⁺	<i>Se</i> ⁴⁺	<i>Sn</i> ²⁺	<i>Sb</i> ³⁺	<i>Te</i> ⁴⁺	<i>Hg</i> ¹⁺	<i>Tl</i> ¹⁺	<i>Pb</i> ²⁺	<i>Bi</i> ³⁺
ber.	0.69	0.56	1.10	0.92	0.80	1.50	1.59	1.27	1.08
emp.	{ G. P.	0.69 —	— —	0.90 —	0.89 —	— —	1.49 1.44	1.32 1.21	— —

¹⁾ Bei den Elementen mit 4*f*-Elektronen ist, wie oben im I. Abschnitt erörtert wurde, außerdem die verminderte Abschirmungswirkung der 14 4*f*-Elektronen in Gleichung (11) zu berücksichtigen.

Überraschend wirkt zunächst der hohe Wert der Abschirmungskonstante der außerhalb der äußersten Achtzehnerschale verbleibenden *s*-Elektronen ($S_s = 1'80$), der nicht niedriger, sondern vielmehr beträchtlich höher ist als der *S*-Wert der inneren Elektronen ($S = 1$). Der Wert 1'80 dürfte bei diesen *s*-Elektronen jedoch nur einer scheinbaren abschirmenden Wirkung entsprechen. Die tatsächliche abschirmende Wirkung S_s wird bei diesen *s*-Elektronen höchstwahrscheinlich ebenfalls unter dem Wert 1 liegen. Diese äußersten *s*-Elektronen, die als restliche Valenzelektronen gewiß nur relativ locker an das Ion gebunden sind, werden in den Kristallen bzw. Verbindungen vermutlich recht leicht zum benachbarten negativen Ion hinübergezogen. Hierdurch wird der Wirkungsradius des Kations scheinbar vergrößert, was rechnerisch einer Vergrößerung der Abschirmungskonstante des Kations gleichkommt. In dem Wert ($1 + 0'80$) sind also außer der gewiß nur geringen tatsächlichen Abschirmung noch andere Effekte mitenthalten, die insgesamt eine scheinbar vergrößerte abschirmende Wirkung dieser *s*-Elektronen vortäuschen.

Hiermit dürfte vermutlich auch die recht erhebliche polarisierende Wirkung dieser Kationen zusammenhängen.

Bedeutend komplizierter sind dagegen die Verhältnisse bei den niedrigerwertigen Ionen der Edelgasreihen. Bei diesen Elementen sind außerhalb der äußersten Achterschale noch *d*- und *s*-Elektronen vorhanden. Bei voller Wertigkeit werden alle diese Elektronen als Valenzelektronen abgegeben (mit Ausnahme der beiden letzten Elemente der Triaden). Bei niedrigerer Wertigkeit verbleibt dagegen ein Teil dieser Elektronen beim Kation. Da es sich bei unseren Betrachtungen, die auf Verbindungen bzw. Kristalle Anwendung finden sollen, nicht um freie gasförmige Ionen handelt, so ist es nicht genauer bekannt, aus welchen der beiden Bahnen — der *d*- oder der *s*-Bahn — die Valenzelektronen abgegeben werden. Die wahre abschirmende Wirkung der äußersten *d*- und *s*-Elektronen dürfte höchstwahrscheinlich ähnlich sein. Es macht sich jedoch bei diesen Ionen ebenso wie bei den niedrigerwertigen Ionen der Elemente mit Achtzehnerschale ein gewisser Effekt bemerkbar, der zu einer scheinbaren Erhöhung der abschirmenden Wirkung der äußersten Elektronen führt. Um auch bei diesen Ionen der Edelgasreihen auf Grund des Atombaues Radien berechnen zu können, die mit den empirischen Werten übereinstimmen, mußten (sofern man mit möglichst wenig

Konstanten auskommen wollte) folgende zusätzliche Annahmen gemacht werden.

1. Bei den niedrigerwertigen Ionen der Edelgasreihen (berücksichtigt werden hier nur die 2-, 3- und 4-wertigen Kationen) haben nicht 8, sondern 10 äußere Elektronen an der Abschirmung keinen Anteil. Diese Ionen sollen sich also in dieser Beziehung ähnlich den edelgasähnlichen Ionen verhalten. Diese Annahme steht zu den sonstigen Erfahrungen nicht im Widerspruch; sind doch z. B. die Eigenschaften der 2-wertigen Ionen *Mn*, *Fe*, *Co* und *Ni* in vieler Hinsicht ähnlich denen von *Zn* und *Cu*.

Ferner mußten gewisse Annahmen darüber gemacht werden, in welcher Weise sich die der niedrigeren Wertigkeit entsprechenden Valenzelektronen auf die im betreffenden Element vorhandenen äußersten *d*- und *s*-Elektronen verteilen. Die in Tabelle 6 wiedergegebenen Ionenradien wurden mit folgenden Annahmen berechnet.

2. 2-wertige Ionen der Argonreihe: beide Valenzelektronen sind 3*d*-Elektronen. Es verbleiben also beim Ion die beiden 4*s*-Elektronen.

3. 3-wertige Ionen der Argonreihe: alle drei Valenzelektronen sind 3*d*-Elektronen; nur beim *Ti*, bei dem nicht mehr als zwei 3*d*-Elektronen vorhanden sind, entstammen zwei Valenzelektronen den 3*d*-Elektronen und eins den 4*s*-Elektronen.

4. Beim *Rh*³⁺, das der Kryptonreihe angehört, sind zwei Valenzelektronen der 4*d*- und ein Valenzelektron der 5*s*-Bahn entnommen.

5. Bei sämtlichen 4-wertigen Ionen sind die äußersten *s*-Elektronen als Valenzelektronen abgegeben worden, und soweit diese nicht ausreichen, wird der Rest der Valenzelektronen den äußersten *d*-Elektronen entnommen.

Ebenso wie bei den niedrigerwertigen Ionen mit Achtzehner-Schale wird auch hier den im Ion verbleibenden *s*-Elektronen der erhöhte scheinbare *S*-Wert ($1 + 0\cdot80$) zuerteilt, während die verbleibenden äußersten *d*-Elektronen die verminderte abschirmende Wirkung ($1 - 0\cdot25$) haben. Die Abschirmungskonstante *S* der Ionen wird hier mithin nach der Gleichung:

$$S = Z - e_z - e_{\text{äußere}} - x \cdot 0\cdot25 + y \cdot 0\cdot80 \quad (12)$$

berechnet¹⁾. Für *e_z* ist wiederum die tatsächliche Wertigkeit und für

¹⁾ Auch hier ist bei den Elementen mit 4*f*-Elektronen die verminderte abschirmende Wirkung dieser Elektronen in Gleichung (12) zu berücksichtigen.

$e_{\text{äußere}}$, wie oben erörtert, die Zahl 10 einzusetzen; x und y bedeuten die Anzahl der im betreffenden Ion verbleibenden äußersten d - bzw. s -Elektronen.

Mit den oben unter 2. bis 5. für jede Ionenart angegebenen Voraussetzungen erhalten wir mit den S -Werten ($1 - 0'25$) und ($1 + 0'80$) der äußersten d - bzw. s -Elektronen die in Tabelle 7 zusammengestellten Ionenradien. Sie stimmen im allgemeinen mit den von L. PAULING oder von V. M. GOLDSCHMIDT empirisch ermittelten Radienwerten gut überein. In der Reihe der 2-wertigen Ionen von Mn bis Ni ist die Übereinstimmung mit PAULINGS empirischen Werten gut, während V. M. GOLDSCHMIDT für diese Ionen merklich größere Radien angibt. In der Reihe der 3-wertigen Ionen von Cr bis Co wird hier der für die Mischkristallbildung mit Al^{3+} -Verbindungen entscheidende Gang der Radien mit dem Maximum bei Mn^{3+} richtig berechnet; bei Ti^{3+} und V^{3+} ist die Übereinstimmung mit den Werten von GOLDSCHMIDT allerdings weniger gut.

Tabelle 7. Ionen niedrigerer Wertigkeitsstufen. B. Elemente der Edelgasreihen. (G. = V. M. GOLDSCHMIDT; P. = L. PAULING.)

	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Rh^{3+}
ber.	0'78	0'76	0'74	0'73	0'64	0'69	0'62	0'66	0'64	0'63	0'72
emp. { G.	0'91	0'83	0'82	0'78	0'69	0'65	0'64	0'70	—	—	0'68
P.	0'80	0'75	0'72	0'69	—	—	—	—	—	—	—

	V^{4+}	Mn^{4+}	Nb^{4+}	Mo^{4+}	Ru^{4+}	Rh^{4+}	W^{4+}	Os^{4+}	Ir^{4+}	U^{4+}
ber.	0'51	0'50	0'70	0'68	0'66	0'72	0'71	0'69	0'68	0'93
emp. { G.	0'61	0'52	0'69	0'68	0'65	0'68	0'68	0'67	0'66	1'05
P.	—	0'50	0'67	0'66	0'63	—	0'66	0'65	0'64	0'97

Der hier empirisch gefundene S -Wert der äußersten d -Elektronen ($1 - 0'25$) wurde auch zur Berechnung der edelgasähnlichen 8-wertigen Ionen von Co , Ni , Rh , Pd und Ir , Pt benutzt, da bei diesen Ionen außerhalb der Achterschale Elektronen verbleiben, die bei der Berechnung der Radien als d -Elektronen angenommen wurden. Auf diese Weise wurden die in der Tabelle 4 aufgeführten Radienwerte der genannten 8-wertigen Ionen der Triaden erhalten.

Die hier durchgeführte strenge Aufteilung der abgegebenen Valenzelektronen auf die d - und s -Bahn ist atomphysikalisch vermutlich nicht begründet; ebensowenig gilt dies für den großen Unterschied der obigen S -Werte bei den äußersten d - und s -Elektronen.

Hier spielen jedoch offenbar die oben erörterten zusätzlichen Effekte eine Rolle. Die Annahmen 1 bis 5 erwiesen sich empirisch als notwendig, da alle anderen Ansätze bei der Berechnung der Radien zu keiner Übereinstimmung mit der Erfahrung führten oder aber eine große Zahl von Konstanten erfordert hätten. Letzteres sollte jedoch hier bei der Berechnung der Ionenradien möglichst vermieden werden.

Zusammenfassend kann man mithin folgendes feststellen. Die gute Übereinstimmung der hier auf Grund des Atombaues berechneten Ionenradien voller Wertigkeit (vgl. Tabelle 4 und 5) mit den von anderen Forschern empirisch oder halbtheoretisch erhaltenen Werten dürfte davon überzeugen, daß die hier aufgestellte Gleichung (9) ihren Zweck voll erfüllt. Hierbei sei nochmals hervorgehoben, daß diese Gleichung nur atomphysikalisch wohlbekannte Größen enthält. Nur an den Abschirmungskonstanten eines Teiles der Elemente mußten geringe empirische Korrekturen angebracht werden, deren Notwendigkeit zwar atomphysikalisch begründet ist, deren Größen jedoch nicht in einfacher Weise zu berechnen sind.

Zur Berechnung der Radien der niedrigerwertigen Ionen der Edelgasreihen reicht die einfache Beziehung (9) nicht aus. Hier erwiesen sich zusätzliche Annahmen als notwendig, die sich atomphysikalisch vermutlich nicht begründen lassen.

Leipzig, Mineralogisches Institut der Universität.

Berechnung der Relaxationskonstanten aus Dehnungsversuchen an Natron-Silicatgläsern nach Messungen von TAYLOR und DEAR^{1).}

Von

Helmut Rötger.

(Eingegangen am 19. 7. 40.)

Dehnungsversuche von TAYLOR und DEAR an belasteten Glasfäden werden mit Hilfe der Theorie von BENNEWITZ und RÖTGER²⁾ ausgewertet. In dem durch das Experiment erfaßten Zeitbereich sind zwei Zusammensetzungsmechanismen festzustellen, die erheblich verschiedene Relaxationszeiten haben. Die Temperaturabhängigkeit der Teilelastizitätsmodule wird erörtert.

In einer früheren Arbeit³⁾ wurde eine Theorie des plastisch-elastischen Zustandes entwickelt ohne eine praktische Anwendung zu geben. Die Arbeit von TAYLOR und DEAR¹⁾ bietet ausreichendes Zahlenmaterial zur Prüfung. Es soll daher hier die Berechnung der Konstanten durchgeführt werden.

Nach TAYLOR und Mitarbeitern läßt sich die Verlängerung (y) von konstant belasteten Glasfäden³⁾ mit der Zeit (t) in dem von ihnen untersuchten Temperaturbereich darstellen durch die Form

$$y = y_0 + y_N (1 - e^{-\alpha t}) + At. \quad (1)$$

Dies entspricht aber nach der Theorie von BENNEWITZ und RÖTGER genau der Gleichung für das Vorhandensein von zwei „Sorten“ oder in der Sprache KUHNS⁴⁾ von zwei „Zusammensetzungsmechanismen“ im Glase. Der Zusammenhang der Konstanten obiger Gleichung mit den Relaxationsgeschwindigkeiten und Teilelastizitätsmodulen ist nach Arbeit III folgender:

¹⁾ N. W. TAYLOR und P. S. DEAR, J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937) 296—304.
²⁾ K. BENNEWITZ und H. RÖTGER, Physik. Z. **40** (1939) 416—428 (als Arbeit III zitiert). ³⁾ Diese Glasfäden wurden durch längeres Konstanthalten auf der Meßtemperatur vor der Messung in den thermischen Gleichgewichtszustand gebracht. ⁴⁾ W. KUHN, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 1—38.

$$\left. \begin{array}{l} y_0 = \frac{G \cdot F}{F}, \\ y_N = y_0 \frac{E_1 E_2 (\gamma_2 - \gamma_1)^2}{(E_1 \gamma_2 + E_2 \gamma_1)^2}, \\ q = \frac{E_1 \gamma_2 + E_2 \gamma_1}{E}, \\ A = y_0 \frac{E}{(E_1/\gamma_1) + (E_2/\gamma_2)}. \end{array} \right\} \quad (2)$$

γ_1, γ_2 = Relaxationsgeschwindigkeiten
 $[= 1/\lambda' \text{ bei KUHN}]; \gamma_1 < \gamma_2.$
 E_1, E_2 = Teilelastizitätsmodule.
 $E = E_1 + E_2$ = Gesamtelastizitätsmodul (aus Anfangsausschlag y_0 ber.).
 G = Belastungsgewicht.
 F = Formfaktor.
 y_0 = Anfangsausschlag.

Man erkennt hieraus, daß die Größe q nicht einfach als Relaxationsgeschwindigkeit bzw. $1/q$ nicht als Relaxationszeit gedeutet werden darf.

Der Zusammenhang mit der Zähigkeit $[\eta]$ ist nach Gleichung (87) der Arbeit III gegeben durch

$$[\eta] = \frac{1}{2(1+\mu)} \left[\frac{E_1}{\gamma_1} + \frac{E_2}{\gamma_2} \right]. \quad (3)$$

SMEKAL¹⁾ prüfte den Ausdruck $E/[\eta]q$ daraufhin, ob er dem von der MAXWELLSchen Theorie erwarteten Werte $2(1+\mu)$ entspricht.

Nach den obigen Gleichungen (2) und (3) sollte aber nicht dieser Ausdruck, sondern der erweiterte

$$\frac{E}{[\eta] \cdot q} \cdot \frac{(E_1 \gamma_2 + E_2 \gamma_1)^2}{E^2 \gamma_1 \gamma_2}$$

gleich $2(1+\mu)$ sein.

Diese letztere Beziehung entzieht sich der Prüfung, da die Größe $E/[\eta]q$ zur Berechnung der Konstanten benutzt wird.

In diesem Zusammenhang sei auf folgendes aufmerksam gemacht: Die KUHN-sche Theorie, die mit der von BENNEWITZ und RÖTGER vollkommen übereinstimmt, unterscheidet sich von der letzteren in der Anwendung. Während KUHN den Fall konstanter Deformation behandelt und die Gleichungen für die zeitliche Veränderung der Kraft ableitet, die theoretisch sehr einfach sind, gehen BENNEWITZ und RÖTGER und neuerdings auch HOLZMÜLLER und JENCKEL²⁾ von der experimentell einfacheren Voraussetzung konstanter Belastung aus und berechnen die zeitliche Veränderung der Deformation. Dies drückt sich z. B. beim Vorhandensein von nur einer Sorte von Bindungsmechanismen (MAXWELLSche Theorie) dadurch aus, daß bei der KUHNSchen Annahme (konstante Amplitude) die Kraft nach einer e -Funktion abklingt, während bei BENNEWITZ und RÖTGER (konstante Kraft) sich die Amplitude linear mit der Zeit ändert.

Da gelegentlich Verwechslungen dieser beiden Fälle vorgekommen sind, soll dieser Unterschied besonders betont werden.

¹⁾ SMEKAL, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 286—298.
 und JENCKEL, Z. physik. Chem. (A) 186 (1940) 359—372.

²⁾ HOLZMÜLLER

Aus den vier Meßgrößen y_0 , y_N , q , A erhält man nach (2)

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{2,1} &= \frac{B}{2} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4Aq}{y_0 B^2}} \right], \quad \text{wo} \quad B = q \left(\frac{y_0 + y_N}{y_0} \right) + \frac{A}{y_0} \\ E_1 &= \frac{q - \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} E; \quad E_2 = \frac{\gamma_2 - q}{\gamma_2 - \gamma_1} E \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ist. In der Arbeit von TAYLOR und DEAR sind direkt angegeben die Größen q , ferner die aus y_0 und $y_0 + y_N$ errechneten Elastizitätsmodule E und E' . Die Zähigkeit $[\eta]$ ist dort berechnet unter der Annahme, daß die Querkontraktionszahl $\mu = 0.5$ ist. Mit dieser Annahme folgt aus (2) und (3)

$$\frac{A}{y_0} = \frac{E}{3[\eta]}.$$

Damit sind alle zur neuen Auswertung nach den Gleichungen (2) nötigen Unterlagen gegeben.

Die Viscosität $[\eta]$ läßt sich gemäß Gleichung (3) aufspalten in die Anteile der beiden Sorten $[\eta]_1 = [\eta]_1 + [\eta]_2$.

Da bei der Berechnung der Viscositäten stets $\mu = 0.5$ zugrunde gelegt wurde, gilt

$$[\eta]_1 = \frac{E_1}{3\gamma_1}; \quad [\eta]_2 = \frac{E_2}{3\gamma_2}. \quad (5)$$

In der Tabelle sind in den ersten fünf Spalten die von TAYLOR und DEAR mitgeteilten Meßwerte wiedergegeben. Die folgenden Spalten enthalten die neu berechneten Relaxationsgeschwindigkeiten γ_2 , γ_1 , Teilelastizitätsmodule E_2 , E_1 und Teilviscositäten $[\eta]_2$, $[\eta]_1$.

Da die Meßwerte nur auf eine Dezimale genau angegeben sind, streuen die errechneten Größen ziemlich erheblich. Besonders bei hohen Temperaturen macht sich die von TAYLOR und DEAR vorgenommene Abrundung der E - und E' -Werte stark bemerkbar. Für das Glas SS sind zwei Beispiele für die durch die Auf- und Abrundung der E - und E' -Angaben maximal möglichen Fehler wiedergegeben.

Trotz dieser Unsicherheiten zeigt die Tabelle folgendes:

1. Die Relaxationsgeschwindigkeiten γ_1 und γ_2 , d. h. die reziproken Relaxationszeiten, sind voneinander verschieden, sie unterscheiden sich etwa um den Faktor 3 bis 5. Wir haben also in der hier benutzten Arbeit ein Beispiel für mehrstufige Erstarrung; die MAXWELLSche Viscositätsbeziehung (nur eine „Sorte“) kann nicht streng erfüllt sein, worauf auch SMEKAL¹⁾ hinweist.

¹⁾ SMEKAL, loc. cit, S. 294.

Zusammenstellung

der von TAYLOR und DEAR an Natrium-Silicatgläsern gefundenen Werte¹⁾) und der daraus mit Hilfe der Theorie von BENNEWITZ und RÖTGER berechneten Relaxationsgeschwindigkeiten (γ_2 , γ_1); Teilelastizitätsmodule (E_2 , E_1) und Teilviscositäten ($[t]_2$, $[t]_1$).

Glasbezeichnungen und Na_2O -Gehalt	$t^\circ C$	$E^2)$ in Dyn/cm ²	E' in Dyn/cm ²	[t] in Poisen	q in Sek. ⁻¹	γ_2 ⁴⁾ in Sek. ⁻¹	γ_1 in Sek. ⁻¹	E_2 in Dyn/cm ²	E_1 in Dyn/cm ²	[t] ₂ in Poisen	[t] ₁ in Poisen	$100[t]_2$ [t] ₁
Nr. 1 (19.84 %)	442.4	4.0	2.3	82	0.167	0.38	0.07	2.7	1.2	24.0	58.0	29
	452.5	3.7	2.4	18	0.583	1.3	0.3	2.6	1.1	7.0	11.0	38
SS (23.46 %)	459.3	3.1	2.3	7.1	1.84	3.0	0.9	1.7	1.4	1.8	5.3	26
	471.0	2.8	2.3	1.6	8.67	1.2	4.1	1.2	1.5	0.3	1.3	21
3)	442.2	4.0	2.8	12	1.67	2.8	0.6	2.1	1.9	2.5	9.5	20
	446.8	3.6	2.7	6.6	3.33	5	1.2	1.6	2.0	1.0	6.5	16
456.0	3.2	2.6	2.1	8.83	1.2	3.6	1.3	1.9	0.3	1.8	1.8	16
	459.0	2.9	2.8	1.3	13.2	1.4	6.8	0.4	2.5	0.1	1.2	7
Nr. 2 (27.84 %)	2.94	2.75	2.84	2.85	1.5	6.5	0.6	2.3	0.14	1.17	10	0.7
	427.7	4.4	2.8	68	0.867	1.5	0.13	1.9	2.4	4.0	64.0	6
X (27.84 bis 33.02 %)	442.2	3.5*	2.65*	6.4	3.5	5.2	1.2	1.5	2.0	0.9	5.5	15
	446.8	3.3	2.6	3.7	6.5	9.1	2.1	1.2	2.0	0.4	3.3	12
SSG (33.02 %)	452.5	3.1*	2.55*	1.5	11.5	16	4.9	1.2	1.9	0.3	1.3	17
	455.9	2.9*	2.5*	1.0	13.8	18	7.1	1.2	1.7	0.2	0.8	21
8	435.0	3.7	2.4	9.5	2.34	4.2	0.7	1.9	1.7	1.5	7.9	16
	442.9	3.3	2.4	3.6	5.0	8.0	1.9	1.6	1.7	0.7	2.9	18
8	427.8	3.8	2.3	16	1.32	2.6	0.4	2.2	1.6	3.0	13.0	18
	446.6	2.7	2.1	0.76	1.03	1.8	6.5	1.8	0.9	0.32	0.44	43

1) Über die Bedeutung siehe Gleichung (1) und nach Gleichung (4). 2) Die mit * versehenen Werte sind durch Interpolation gewonnen. 3) Einfluß der Abrundungsfehler in den E und E' -Angaben.

4) Sämtliche berechnete Werte stellen abgerundete Zahlen dar, sie können also untereinander nur innerhalb der Abrundungsfehler übereinstimmen.

2. Die Elastizitätsmodule (E_1 , E_2) der beiden Zusammenhaltsmechanismen sind in dem hier untersuchten Temperaturgebiet von gleicher Größenordnung (bei Zimmertemperatur können nach eigenen Versuchen die nachwirkenden Sorten mit großem γ [entsprechend γ_2] nur etwa 1 % des gesamten E ausmachen).

3. Nach höheren Temperaturen zu scheint der Teilelastizitätsmodul der schnelleren Komponente (E_2) abzunehmen, während der langsameren Sorte (E_1) merklich konstant bleibt. Ob diese Abnahme eine reelle physiko-chemische Veränderung anzeigen kann auf Grund der angeführten Versuche noch nicht eindeutig entschieden werden. Man müßte zu diesem Zweck die Messungen auf noch höhere Temperaturen ausdehnen. Da wegen der Kleinheit der Ausgleichszeiten die statische Methode hier versagen dürfte, käme zur Bestimmung der Relaxationszeiten eine dynamische Methode in Frage, also am einfachsten die Ermittlung des Dekrements von Schwingungen¹⁾.

4. Die Viscosität $[\eta] = [\eta]_1 + [\eta]_2$ wird im wesentlichen bestimmt durch das Verhalten der langsam fließenden „Sorte“ $[\eta]_1$; die schnellere beteiligt sich nur zu etwa 15 bis 25 % an der Gesamtzähigkeit, wie aus der letzten Spalte der Tabelle hervorgeht.

Bei der Auswertung der Experimentalkurven ist grundsätzlich zu berücksichtigen, daß die Messung des Anfangsausschlages (Verlängerung des Fadens unmittelbar nach der Belastung) eine gewisse Zeit erfordert. Dies kann zwei Fehler verursachen:

Der Anfangsausschlag kann erstens beeinflußt werden durch Relaxationsgeschwindigkeiten, die innerhalb der zur Messung des Anfangsausschlages benötigten Zeit liegen: zweitens aber auch durch den späteren Dehnungsverlauf, weil hiervon die Extrapolation auf den Anfangswert abhängt.

Die Abschätzung des ersten Einflusses auf die Berechnung der Konstanten kann nicht allein aus dem vorliegenden Versuchsmaterial heraus entschieden werden. Ein Vergleich des aus dem Anfangsausschlag ermittelten Elastizitätsmoduls mit den aus dem Schrifttum bekannten mittels Ultraschall (10^7 Hertz) bei Zimmertemperatur gemessenen E -Werten zeigt, daß im extremsten Falle nur noch ein Anteil von etwa gleicher Größe wie für E_1 und E_2 in der Tabelle hinzukommen könnte. Die Höhe des unbekannten E -Anteils ist somit begrenzt. Über die Ausgleichszeit (Kehrwert von γ) kann man folgendes aussagen:

¹⁾ Arbeit III S. 420, 424.

Die Kurven lassen sich nach TAYLOR und DEAR in dem gesamten Meßgebiet durch die obige Funktion beschreiben; es muß also der Beitrag von schnelleren Sorten (großes γ) schon zu Beginn der Meßzeiten konstant geworden sein. Da der Einfluß einer e -Funktion praktisch nach etwa dem Überschreiten des fünffachen Wertes der ihr entsprechenden Relaxationszeit unverändert bleibt, käme als größtmögliche Ausgleichszeit für den unbekannten Mechanismus 1 Sekunde (also $\gamma=1$) in Frage, wenn man die Meßzeit des Anfangsausschlages — wie bei TAYLOR-MCNAMARA-SHERMAN angegeben — mit 5 Sekunden einsetzt.

Denkt man sich den fehlenden Elastizitätsanteil mit dieser extremsten Relaxationsgröße behaftet, so ergibt die Durchrechnung, daß trotzdem die Rückwirkung auf die Ausdeutung der Kurven, d. h. auf E_1 , E_2 und γ_1 , γ_2 vernachlässigbar klein ist. Der Einfluß auf die E -Größen liegt bei 1 %, auf die γ -Größen noch darunter.

Der zweite Fehler läßt sich graphisch völlig eliminieren; da nämlich in der gesamten Tabelle die kleinste Relaxationszeit immer noch größer als 50 Sekunden ist ($\gamma < 0'020$), so kann für die hier betrachteten kleinen Meßzeiten (Kurvenanfang) die e -Funktion entwickelt werden, das heißt aber, man darf die experimentellen Kurven geradlinig auf $t=0$ extrapoliieren.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß die Berechnungsmethode der Konstanten eindeutig ist. Durch verfeinerte Meßverfahren können zwar die mitgeteilten Werte verbessert werden (man wird aus dem Anfangsverlauf auch noch schnellere Sorten feststellen können), aber grundsätzlich bleiben die angegebenen Werte innerhalb der obigen Grenzen unverändert.

Ob es auch möglich ist, die Experimentalkurven durch eine einfache Verteilungsfunktion an Stelle diskreter Größen wiederzugeben, sei dahingestellt.

Die benutzten Experimente sind ausgeführt an Glasstäben, die sich im thermischen Gleichgewicht befanden. Frühere Versuche von LILLIE¹⁾ scheinen zu ergeben, daß bei frischgezogenen, also nicht im thermischen Gleichgewicht befindlichen Fäden das γ_2 mit steigender Temperzeit (offenbar bis zu einem Grenzwert) ansteigt.

¹⁾ H. R. LILLIE, J. Amer. ceram. Soc. **16** (1933) 622.

Mitteilung aus dem Jenaer Glaswerk Schott und Gen., 13. November 1940.

Zur Mehrstufigkeit des Einfriervorganges der Silicatgläser.

Von

Adolf Smekal.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 10. 40.)

Die vermutete¹⁾ Mehrstufigkeit der molekularen Ordnungsvorgänge im Einfrierbereich von Glasschmelzen war in einer früheren Arbeit²⁾ an Meßergebnissen von N. W. TAYLOR und Mitarbeitern³⁾ qualitativ belegt worden. Eine direkte Bestätigung gab die von BENNEWITZ-RÖTGER und HOLZMÜLLER-JENCKEL hervorgehobene Darstellbarkeit dieser Meßergebnisse durch die von den genannten Autoren gegebenen Durchführungen der erweiterten MAXWELLSchen Viscositätstheorie. Die dadurch ermöglichte Untersuchung der Temperaturabhängigkeiten zeigte, daß für die Relaxationsdauern der Teilvorgänge und die Teilviscositäten je eine VAN 'T HOFF-sche Exponentialformel gilt, wobei der langsamere Teilvorgang die größere Aktivierungswärme besitzt. Bei Natronsilikatgläsern ist die Aktivierungswärme des langsameren Teilvorganges vom Na-Gehalt unabhängig, wodurch für die beiden Teilvorgänge bestimmte Deutungsmöglichkeiten nahegelegt sind. Die Mehrstufigkeit der Einfriervorgänge konnte ferner durch den Nachweis zahlreicher winziger Spannungsinselfen in einem sonst praktisch spannungsfreien optischen Glase belegt werden.

1. Vor 2 Jahren habe ich darauf hingewiesen, daß die beim Erstarrungsvorgang der Gläser gefundenen Besonderheiten auf eine zeitliche Mehrstufigkeit des Erstarrungsvorganges zurückgeführt werden könnten¹⁾. Eine zahlenmäßig begründete Stütze dafür fand ich später mittels der von N. W. TAYLOR und Mitarbeitern an thermischen Gleichgewichtszuständen bestimmten elastischen, viscosen und Nachwirkungseigenschaften von Silicatglasfädern²⁾. Diese Untersuchungen³⁾ hatten innerhalb des Meßbereiches für die elastischen Nachwirkungsscheinungen empirisch scheinbar eine einzige Relaxationszeit ergeben. Es zeigte sich nun, daß für sie die MAXWELLSche Beziehung zwischen Viscosität, Schubmodul und Relaxationsdauer zwar großenordnungsmäßig, nicht aber exakt erfüllt ist, so daß mindestens noch ein weiterer Nachwirkungsvorgang bestehen mußte.

1) A. SMEKAL, Glastechn. Ber. **16** (1938) 198. 2) A. SMEKAL, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 286—298. 3) N. W. TAYLOR, E. P. McNAMARA und J. SHERMAN, J. Soc. Glass Technol. **21** (1937) 61—81. N. W. TAYLOR und P. S. DEAR, J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937) 296—304.

Seither haben BENNEWITZ und RÖTGER¹⁾ sowie HOLZMÜLLER und JENCKEL²⁾ die Erweiterung der MAXWELLSchen Theorie auf mehrere gleichzeitige Relaxationsvorgänge³⁾ durchgeführt und darauf hingewiesen, daß die empirische Relaxationszeit der Versuchsergebnisse von N. W. TAYLOR bereits auf das Vorhandensein von zwei verschiedenen Nachwirkungsvorgängen zurückzuführen ist. Die beiden Relaxationszeiten sind daraufhin von HOLZMÜLLER und JENCKEL für glasiges Selen berechnet worden²⁾. In der vorstehenden Arbeit von RÖTGER⁴⁾ wird diese Berechnung für die von TAYLOR und DEAR untersuchten Natronsilicatgläser⁵⁾ vorgenommen; für die TAYLOR-schen Meßreihen mit größeren Temperaturbereichen wurden ähnliche Rechnungen auch von mir angestellt. Die Mehrstufigkeit der Ordnungsvorgänge des Einfriergebietes erscheint damit bereits für eine Reihe von anorganischen Gläsern sichergestellt.

2. In einem den Einfrierprozessen vorangehenden Temperaturbereich sind die Viscosität der unterkühlten Schmelzen und die empirische Relaxationszeit durch je eine VAN 'T HOFFSche Temperaturabhängigkeit darstellbar, wobei die im BOLTZMANN-Faktor $e^{-W/RT}$ auftretenden Aktivierungswärmen W im allgemeinen verschiedene Zahlenwerte besitzen. An Stelle der empirischen Relaxationsdauer λ treten nunmehr zwei Relaxationsdauern λ_1 und λ_2 , wobei im Einfrierbereich $\lambda_1 > \lambda_2$ gewählt sein möge. Ferner kann die Viscosität η in zwei (additive) Teilviscositäten η_1 und η_2 zerlegt werden, die hier so numeriert sind, daß sie die den Relaxationsvorgängen 1 und 2 entsprechenden Anteile wiedergeben. Wenn die Teilvergänge innerhalb des betrachteten Temperaturgebietes als voneinander unabhängig gelten können⁶⁾, ist zu erwarten, daß λ_1 und λ_2 sowie η_1 und η_2 je eine selbständige VAN 'T HOFFSche Temperaturabhängigkeit besitzen.

Abb. 1 und 2 illustrieren dies an zwei von den bereits in der früheren Arbeit betrachteten Silicatgläsern⁷⁾ und bestätigen die er-

¹⁾ K. BENNEWITZ u. H. RÖTGER, Physik. Z. **40** (1939) 416—428. ²⁾ W. HOLZMÜLLER und E. JENCKEL, Z. physik. Chem. (A) **186** (1940) 359—372. ³⁾ Siehe auch W. KUHN, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 1—38. ⁴⁾ H. RÖTGER, Z. physik. Chem. (B) **48** (1940) 108. Das Manuskript dieser Arbeit ist mir vor der Drucklegung durch Schriftleitung und Verfasser zur Verfügung gestellt worden. ⁵⁾ N. W. TAYLOR, E. P. McNAMARA und J. SHERMAN, J. Soc. Glass Technol. **21** (1937) 61—81. N. W. TAYLOR und P. S. DEAR, J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937) 296—304. ⁶⁾ Über die Grenzen der Unabhängigkeit der Teilvergänge vgl. den Schluß des 2. Abschnittes der früheren Arbeit. ⁷⁾ Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 286, Abschnitt 3, Tabellen 1 und 2.

warteten Temperaturabhängigkeiten innerhalb der Meß- und Rechen-genaugigkeit. Ebenso wie die empirischen λ - und η -Kurven von TAYLOR und Mitarbeitern zeigen auch die hier ermittelten Kurven als logarithmische Gerade keine einem „Transformationspunkt“ entsprechende Unstetigkeiten. Die zugehörigen Aktivierungswärmen sind für die Gläser I, II III und VI der früheren Arbeit in nachstehender Tabelle 1

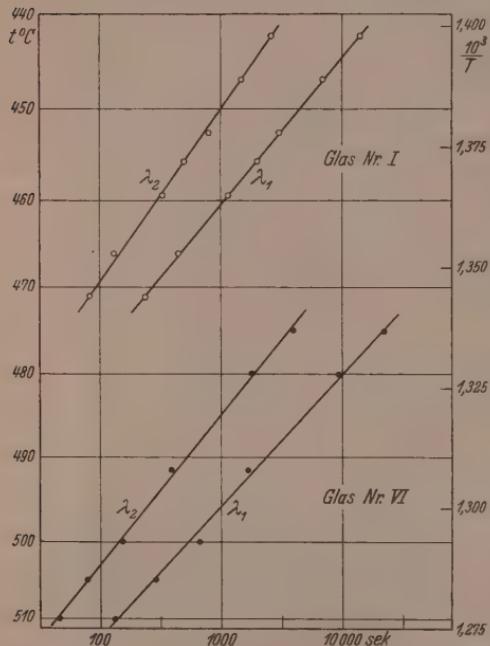


Abb. 1.

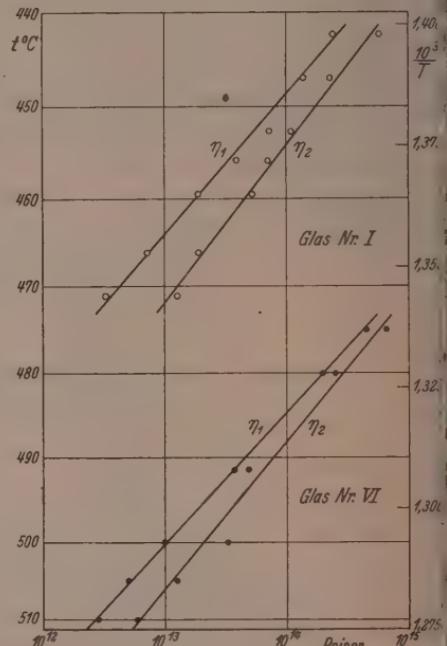


Abb. 2.

Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der beiden Relaxationsdauern zweier Silicatgläser im Einfrierbereich.

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der den beiden Relaxationsvorgängen der Abb. 1 entsprechenden Teilviscositäten im Einfrierbereich.

zusammengefaßt. Ob die beiden Relaxationsdauern λ_1 und λ_2 in höheren Temperaturen, oberhalb des Schnittpunktes ihrer logarithmischen Geraden (vgl. dazu Abb. 1), ihre Rolle vertauschen oder ob hier bereits wesentlich veränderte Relaxationsmechanismen vorliegen¹⁾, bleibe dahingestellt. Im Temperaturgebiet der Ein-

¹⁾ Über die Grenzen der Unabhängigkeit der Teilvorgänge vgl. den Schluß des 2. Abschnittes der früheren Arbeit.

friervorgänge findet man allgemein, daß die Relaxationszeit λ_1 des langsameren Teilvorganges die größere Aktivierungswärme besitzt.

Tabelle 1. Aktivierungswärmen in cal/Mol der Relaxationszeiten λ_1 , λ_2 und der Teilviscositäten η_1 , η_2 von Silicatgläsern im Einfriergebiet.

Glas Nr.	Chemische Zusammensetzung			λ_1	λ_2	η_1	η_2
	% SiO_2	% Na_2O	% CaO				
I	79.0	19.84	—	150000	128000	157000	139000
II	75.83	23.46	—	145000	106000	153000	132000
III	70.89	27.84	—	146000	94000	156000	112000
VI	70	21	9	167000	146000	168000	150000

3. Zur Deutung der Ergebnisse durch Molekularvorstellungen ist hervorzuheben, daß in der unterkühlten Schmelze innerhalb gewisser Grenzen alle möglichen Molekularabstände und Bindungsfestigkeiten vorkommen dürften, so daß eine strenge Wiedergabe der elastisch-viscose Eigenschaften mittels zweier Teilprozesse auch dann unwahrscheinlich bliebe, wenn keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein weiterer Teilvorgänge gefunden worden wären. Ebenso wie bestimmte mittlere Molekularabstände statistisch bevorzugt verwirklicht sind, sollten aber auch entsprechende molekulare Relaxationsmechanismen durch ihre Häufigkeit bevorzugt sein und damit zu makroskopisch diskret erscheinenden Teilvorgängen Veranlassung geben. Doch dürfte vorerst noch keine Aussicht bestehen, das molekulare „Konzentrationsverhältnis“ der beiden durch die makroskopische Rechnung erfaßten Teilvorgänge in genügend voraussetzungsfreier Weise abzuschätzen.

Der die Nachwirkungs- und Fließerscheinungen am stärksten bestimmende Molekularvorgang sollte in der thermischen Überwindung der festesten Bindungsart im molekularen Gruppengerüst der Schmelze zu erblicken sein¹⁾). Da dies in Natronsilicatgläsern jedenfalls das Gerüst der SiO_4 -Tetraeder betrifft, kann man die Unempfindlichkeit der Aktivierungsenergien gegen Veränderungen des Na_2O -Gehaltes für die längere Relaxationsdauer λ_1 und die ihr entsprechende Teilviscosität η_1 als verständlich ansehen. Daß die Aktivierungsenergie der kürzeren Relaxationszeit λ_2 mit zunehmendem

¹⁾ Bei N. W. TAYLOR und Mitarbeitern (a. a. O.) wird ohne nähere Begründung die lockerste Bindungsart als maßgebend betrachtet, was offenbar auch mit dem empirischen Befund nicht vereinbar ist.

Na_2O -Gehalt abnimmt, durch Einbau von CaO jedoch vergrößert wird, wäre mit dem aufweitenden Einfluß der Na -Ionen auf benachbarte SiO_4 -Bindungen und einer ähnlichen, aber entgegengesetzten Wirkung von Ca -Ionen in Zusammenhang zu bringen. Bei elementaren Schmelzen wie unterkühltem Selen fällt eine solche Deutungsmöglichkeit fort; eine Verschiedenheit der Temperaturabhängigkeiten von λ_1 und λ_2 ist hier nach den Ergebnissen von HOLZMÜLLER und JENCKEL auch tatsächlich nicht gefunden worden.

4. Das Bestehen von mindestens zwei verschiedenen Nachwirkungsvorgängen mit verschiedenen Aktivierungsenergien verlangt, daß beim Übergang der hochviscosen Schmelze zum festen Glase zuerst der Teilvorgang mit der größeren Aktivierungsenergie stillgelegt wird. In genügend homogenen Schmelzen ist demnach bei ausreichend gleichförmiger Temperaturverteilung eine inselartige Verteilung des Erstarrungsbegannes vorauszusehen. Der Gegenvorgang hierzu, das beim Entspannen („Kühlen“) des erstarrten Glases vorgenommene langsame Wiederauftauen des eingefrorenen Molekularzustandes sollte anderseits zunächst nur den rascher abklingenden Nachwirkungsvorgang aktivieren, so daß der vom Einfrieren der langsameren Vorgänge herführende Spannungsgehalt unangetastet bleibt. Tatsächlich konnten durch besondere Versuche an makroskopisch und mikroskopisch weitgehend spannungsfreiem optischem Glase Erscheinungen festgestellt werden, die auf das Vorhandensein zahlreicher winziger Spannungsinselfn¹⁾ zurückzuführen sind. Über diese und verwandte Ergebnisse wird in anderem Zusammenhange näher berichtet werden.

Halle a. S., Institut für theoretische Physik der Martin-Luther-Universität.
15. Oktober 1940.

¹⁾ Die Entstehung von Spannungsinselfn beruht auf den örtlichen Dichteunterschieden der molekularen Glasstruktur. Jede Spannungsinself besitzt eine bestimmte Spannungs „spitze“ und wirkt daher bei mechanischer Beanspruchung des Glases als „Kerbstelle“. Ausreichende Höhe der Spannungsspitze führt zur Bildung hohlraumartiger Kerbstellen. Vgl. A. SMEKAL, Erg. ex. Naturwiss. **15** (1936) 106, insbesondere S. 174f. Glastechn. Ber. **15** (1937) 259, § 7; **16** (1938) 161f. und 198.

Über den osmotischen Druck. II.

Von

Hermann Frahm.

(Eingegangen am 1. 11. 40.)

Entgegen den Darlegungen von K. FREDENHAGEN wird die Unabhängigkeit der relativen Dampfdruckerniedrigung (RAOULTSches Gesetz) vom Volumen der flüssigen Phase und der Zahl der Flüssigkeitsmoleküle im Kubikzentimeter thermodynamisch und kinetisch bewiesen.

In einer unter dem Titel „Der Aufbau einer Theorie der Lösungen III“ in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit befassen sich K. FREDENHAGEN und E. TRAMITZ¹⁾ mit einer unlängst²⁾ gegebenen kinetischen Deutung der Dampfdruckerniedrigung von Lösungen und der kinetischen Ableitung des RAOULTSchen Gesetzes. Da die Ausführungen der genannten Autoren zu einer völligen Ablehnung der geäußerten Ansicht führen, sei mit folgenden Darlegungen dazu Stellung genommen.

I. Das Gleichgewicht zwischen der dampfförmigen und flüssigen Phase der in großem Überschuß³⁾ befindlichen Komponente (2) einer aus den Komponenten (1) und (2) bestehenden Mischung ist gegeben durch die Gleichheit der pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfenden und sich kondensierenden Moleküle. Die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfenden Moleküle ist proportional dem Anteil der verdampfungsfähigen Moleküle, der sich durch Integration der MAXWELL-BOLTZMANNschen Energieverteilung zwischen den Grenzen E_0 (Verdampfungsarbeit) und $E = \infty$ ergibt. Der Proportionalitätsfaktor N_0 (siehe loc. cit.) ist für den als Lösungsmittel dienenden Stoff eine charakteristische und im Gebiet hinreichender Verdünnung des gelösten Stoffes von der Konzentration unabhängige Konstante. Sie ist ihrem Zahlenwert nach dem Wirkungsquerschnitt der Lösungsmittelmoleküle umgekehrt proportional zu setzen. Da sich die Kritik von K. FREDENHAGEN besonders auf diesen Teil der früheren Darlegungen bezieht, seien die Überlegungen in Anlehnung

¹⁾ K. FREDENHAGEN und E. TRAMITZ, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 313.

²⁾ H. FRAHM, Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 399. ³⁾ Verdünnungswärme der Mischung \rightarrow null.

an einen von K. F. HERZFELD¹⁾ angegebenen Gedankengang etwas weiter ausgeführt.

Bedeutet $Z_0 = N_L/V_0$ die Zahl der Lösungsmittelmoleküle pro cm^3 (V_0 = Molvolumen), dann sollte die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfenden Moleküle des Lösungsmittels gegeben sein durch den Ausdruck

$$\frac{N_L}{V_0} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_0}} e^{-E_0/RT}.$$

Es muß aber noch berücksichtigt werden, daß die verdampfenden Moleküle potentielle Energie (P_r) besitzen, auf deren Kosten ein Teil der Verdampfungsarbeit bestritten wird. Zur Verdampfung ist dann nur noch der Betrag $E_0 - P_r$ zu leisten. Faßt man die Molekülbewegungen in der Flüssigkeit als oszillatorische Bewegungen auf, denen eine translatorische Bewegung übergeordnet ist, und denkt man sich die Schwingungen in erster Näherung isotrop, so ist, wenn $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ den Abstand aus der Ruhelage bedeutet, die potentielle Energie

$$P_r = \frac{M_0}{2} 4\pi r^2 (x^2 + y^2 + z^2).$$

(ν = Schwingungszahl)

Der Anteil der Moleküle, deren Abstand von der Ruhelage x und $x+dx$, y und $y+dy$, z und $z+dz$ beträgt, ist dann

$$\left(2\pi\nu \sqrt{\frac{M_0}{2\pi RT}}\right)^3 e^{-P_r/RT} dx dy dz.$$

Insgesamt sind

$$\frac{N_L}{V_0} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_0}} \left(2\pi\nu \sqrt{\frac{M_0}{2\pi RT}}\right)^3 e^{-E_0/RT} dx dy dz$$

verdampfungsfähige Moleküle vorhanden. Integriert man noch über $dxdydz$, den einem Molekül zur Verfügung stehenden Raum V_0/N_L , so wird die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit verdampfenden Moleküle

$$\dot{N}_0 = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_0}} \left(\nu \sqrt{\frac{2\pi M_0}{RT}}\right)^3 e^{-E_0/RT}.$$

Diese Zahl ist also unabhängig von der Zahl der Moleküle pro cm^3 in der flüssigen Phase. Dieses Ergebnis bleibt auch unverändert bestehen für eine verdünnte Lösung. Dann ist die Zahl der Lösungsmittelmoleküle pro cm^3 zwar geringer, nämlich $m_2 N_L / (m_1 v_1 + m_2 v_2)$, aber das einem Molekül zur Verfügung stehende Volumen ist ent-

¹⁾ K. F. HERZFELD, Kinetische Theorie der Wärme, Braunschweig 1925.

sprechend größer, nämlich $(m_1 v_1 + m_2 v_2)/m_2 N_L$, so daß sich beide Einflüsse genau ausgleichen¹⁾. Der Abnahme der Molekülzahl pro cm^3 steht in umgekehrtem Verhältnis eine Zunahme der potentiellen Energie, d. h. eine Abnahme der Verdampfungsarbeit gegenüber. Daraus folgt, daß allein durch die gegenseitige Verdünnung keine Dampfdruckerniedrigung hervorgerufen wird; erst die Mischung der Komponenten, der Energieaustausch durch Stoßwechselwirkung zwischen lösenden und gelösten Molekülen, bedingt, wie an zitiertter Stelle ausgeführt wurde, die Dampfdruckerniedrigung. Sie beruht auf einer Abnahme der Häufigkeit der verdampfungsfähigen Moleküle ($E \geq E_0$) und ist proportional dem Ausdruck $(1 - n_1)$. Für eine Lösung vom Molenbruch n_1 gilt

$$\dot{N}'_0 = (1 - n_1) \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_0}} \left(\nu \sqrt{\frac{2\pi M_0}{RT}} \right)^3 e^{-E_0/RT}.$$

Die relative Dampfdruckerniedrigung folgt also dem Gesetz von RAOUlt:

$$\frac{\Delta p}{p_2^0} = \frac{\dot{N}_0 - \dot{N}'_0}{\dot{N}_0} = n_1.$$

Den gegenüber macht K. FREDENHAGEN den Einwand, die Exponentialfunktion in der Energieverteilung sei in allen Ansätzen die gleiche, und deshalb sei die Dampfdruckerniedrigung gemäß dem Faktor $(1 - n_1)$ nur auf eine Abnahme der Zahl der Moleküle pro cm^3 zurückzuführen. Diese Ansicht ist offenbar unrichtig, denn unter Berücksichtigung der Volumverhältnisse nimmt die Zahl der Moleküle pro cm^3 nicht proportional $(1 - n_1)$ ab, sondern, wie eine einfache Rechnung zeigt, proportional $1 - m_1 v_1 / (m_1 v_1 + m_2 v_2)$, wenn v_1 und v_2 die Molvolumina, m_1 und m_2 die Molzahlen der Komponenten bedeuten. Es müßte also nach K. FREDENHAGEN eine deutliche Abhängigkeit der relativen Dampfdruckerniedrigung vom Molvolumen des gelösten Stoffes bestehen. Diese Folgerung wird aber, wie die folgende Tabelle²⁾ am Beispiel der aliphatischen Alkohole in Wasser zeigt, in keiner Weise bestätigt; ein Einfluß des Volumens ist nicht erkennbar.

II. Unabhängig von der kinetischen Betrachtung führt die Thermodynamik zu dem gleichen Ergebnis. Eine Mischung aus den

1) Für die Ermittlung des einem Molekül zur Verfügung stehenden Raumes hat das Eigenvolumen des gelösten Stoffes ebensowenig eine Bedeutung wie das Eigenvolumen der Moleküle des Lösungsmittels. 2) T. J. WEBB und C. H. LINDSLEY, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 874.

Alkohol	Konzentration Mol Alkohol/Liter	Gefrier- temperatur	Molare Erniedrigung	Molvolumen des Alkohols
<i>CH₃OH</i>	0.00906	-0.01705	1.882	40.47
	0.01696	-0.03166	1.867	
<i>C₂H₅OH</i>	0.00945	-0.01757	1.860	58.33
	0.01018	-0.01909	1.875	
<i>n-C₃H₇OH</i>	0.00919	-0.01702	1.852	74.76
	0.01468	-0.02721	1.854	
<i>n-C₄H₉OH</i>	0.01066	0.01985	1.862	91.47
	0.02002	0.03771	1.884	

Komponenten (1) und (2) ist thermodynamisch durch die Abnahme der freien Energie in der kondensierten Phase definiert. Bedeuten

$$f_1 = m_1 u_1 - T m_1 s_1$$

$$f_2 = m_2 u_2 - T m_2 s_2$$

(*u* = innere Energie, *s* = Entropie pro Mol)

die auf die Masseneinheit bezogenen Einzelbeträge der freien Energie der Komponenten vor der Mischung, dann folgt bei additivem Verhalten von Volumen und Energie nach dem PLANCKSchen Idealprozeß¹⁾ für die freie Energie der Mischung:

$$F = m_1 u_1 + m_2 u_2 - T(m_1 s_1 + m_2 s_2) - RT(m_1 \ln n_1 + m_2 \ln n_2).$$

Das Glied

$$-RTm_1 \ln n_1 - RTm_2 \ln n_2$$

bedeutet die Änderung der freien Energie beim Mischen und trägt dem Umstand Rechnung, daß die Komponenten in der Mischung nicht einfach nebeneinander bestehen, sondern zu einer einheitlichen Mischung vereinigt sind. Die Änderung der freien Energie ist nur abhängig von der Konzentration, aber unabhängig vom Volumen.

Dieser Abnahme der freien Energie der Komponenten in der kondensierten Phase geht notwendigerweise zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes zwischen den Phasen eine Abnahme der freien Energie in der gasförmigen Phase parallel. Wegen des isotherm geleiteten Mischungsvorganges und der Unabhängigkeit des Sättigungsdruckes vom Volumen bleibt als einzige Möglichkeit einer Abnahme der freien Energie des Dampfes die Abnahme der Dampfdichte bestehen. Zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes zwischen den Phasen erniedrigt sich also der Dampfdruck. Wird der Dampf als

¹⁾ M. PLANCK, Thermodynamik, S. 233f, 6. Aufl. Leipzig und Berlin 1921.

ideales Gas betrachtet, so beträgt die Änderung der freien Energie in der Gasphase

$$-RTm_1(\ln p'_1 - \ln p_1^0) - RTm_2(\ln p'_2 - \ln p_2^0).$$

(p^0 = Sättigungsdruck der reinen Komponenten,
 p' = Partialdruck der Komponenten in der Lösung)

Der Gleichgewichtszustand wird also beschrieben durch das RAOULT-sche Gesetz:

$$\frac{\Delta p}{p_1^0} = n_2; \quad \frac{\Delta p}{p_2^0} = n_1.$$

Eine Abhängigkeit der relativen Dampfdruckerniedrigung vom Molvolumen besteht also auch nach thermodynamischen Überlegungen nicht.

Nach diesen Ausführungen dürfte wohl keine Veranlassung mehr zu einem Mißverständnis der früheren Darlegungen bestehen, so daß sich eine weitere Diskussion erübrigkt und die Meinungsverschiedenheit dem Urteil der Fachgenossen überlassen bleiben kann.

Herrn Prof. Dr. K. HESS sage ich für förderndes Interesse meinen besten Dank.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteilung HESS.

Die elektrische Leitfähigkeit der Uranoxyde.

Von

Karl Hauffe.

(Eingegangen am 20. 11. 40.)

In einer Strömungsapparatur wird die elektrische Leitfähigkeit von UO_2 und U_3O_8 im Temperaturgebiet von 800° bis 1000° C bei varierendem Sauerstoffdruck gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit ist im gemessenen Druckbereich in beiden Fällen praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck.

Das Energieinkrement ΔE der elektrischen Leitfähigkeit der U_3O_8 -Phase im Temperaturgebiet von 700° bis 900° C wird zu 5 kcal errechnet.

1. Problemstellung.

Auf Grund der von B. GUDDEN¹⁾, C. WAGNER und W. SCHOTTKY²⁾ entwickelten Theorie der Fehlordnungserscheinungen in polaren Verbindungen und der hierdurch bedingten Platzwechselvorgänge an Halbleitern soll hier der elektrische Leitungsmechanismus am Beispiel der Uranoxyde studiert werden. Hierzu stehen im allgemeinen grundsätzlich folgende Möglichkeiten zur Verfügung. Erstens die von C. WAGNER und Mitarbeitern besonders an den Oxyden angewandte Methode der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck³⁾ und zum anderen die Methode der HALL-Effekt⁴⁾- und Thermokraftmessung⁵⁾. Bei den Oxyden, den soge-

¹⁾ B. GUDDEN, Ber. Phys. Medizin. Soz. Erlangen **62** (1930) 289. ²⁾ C. WAGNER und W. SCHOTTKY, Z. physik. Chem. (B) **11** (1930) 163. C. WAGNER, Z. physik. Chem., BODENSTEIN-Festband (1931) 177; (B) **22** (1933) 181. W. SCHOTTKY, Z. Elektrochem. **45** (1939) 33. ³⁾ Z. B. H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 59. H. H. v. BAUMBACH, H. DÜNWALD und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 226. H. DÜNWALD und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 212. H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 199. C. WAGNER und E. KOCH, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 439. J. GUNDERMANN, K. HAUFFE und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 148. ⁴⁾ Vgl. u. a. W. SCHOTTKY und F. WAIBEL, Physik. Z. **34** (1933) 858; **36** (1935) 912. W. HARTMANN, Z. Physik **102** (1936) 709. ⁵⁾ Vgl. u. a. C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 195. G. MÖNCH, Ann. Physik [5] **26** (1936) 481.

nannten Elektronenleitern, können folgende drei Leitungsmechanismen beobachtet werden.

1. Elektronendefektleitung; hier nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffdruck zu, während der HALL-Effekt ein positives Vorzeichen ergibt (z. B. Cu_2O , FeO , CoO , NiO).

2. Elektronenüberschußleitung; hier nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffdruck ab, und der HALL-Effekt zeigt ein negatives Vorzeichen (z. B. ZnO , CdO).

3. Die Konzentration der Elektronendefektstellen ist gleich der Elektronenüberschußstellen, und die elektrische Leitfähigkeit ist unabhängig vom Sauerstoffdruck (z. B. CuO , Fe_3O_4 , Co_3O_4).

In der vorliegenden Arbeit sollte die elektrische Leitfähigkeit von UO_2 und U_3O_8 in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck im Temperaturgebiet zwischen 800° und $1000^\circ C$ untersucht werden. Messungen in dieser Richtung liegen noch nicht vor. M. LE BLANC und H. SACHSE¹⁾ haben die spezifische elektrische Leitfähigkeit von UO_2 - und U_3O_8 -Pulvern bei jeweils unveränderter Gasatmosphäre zwischen 20° bis $500^\circ C$ gemessen. P. GUILLERY²⁾ hat nach einem Verfahren von A. VÖLKL³⁾ die elektrische Leitfähigkeit von UO_3 bei $20^\circ C$ zu 10^{-7} bis $10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ermittelt. Ferner wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an Urandioxyd (UO_2) zwischen 20° und $160^\circ C$ von W. MEYER⁴⁾ und W. MEYER und H. NELDEN⁵⁾ ausgeführt. In die einzelnen Proben wurde Sauerstoff bei $400^\circ C$ eingetempert und nach Abschrecken der Widerstand bei $20^\circ C$ gemessen. Infolge Sauerstoffaufnahme konnte eine Widerstandsverminderung des UO_2 beobachtet werden. Durch die benutzte Vorbehandlung wurde jedoch die Phasengrenze von UO_2 nach U_3O_8 überschritten. Somit können Aussagen über den Leitungsmechanismus von UO_2 auf Grund dieser Meßergebnisse nicht ohne weiteres gemacht werden (siehe hierzu Abschnitt 3).

Ferner wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit untersucht und eingehend diskutiert. W. HARTMANN⁶⁾ versuchte den Leitungsmechanismus von UO_2 auf Grund von HALL-Effektmessungen zu deuten.

¹⁾ M. LE BLANC u. H. SACHSE, Ber. Sächs. Ges. **82** (1930) 153. ²⁾ P. GUILLERY, Ann. Physik [5] **14** (1932) 216. ³⁾ A. VÖLKL, Ann. Physik [5] **14** (1932) 193.

⁴⁾ W. MEYER, Z. Physik **85** (1933) 278. ⁵⁾ W. MEYER und H. NELDEN, Z. techn. Physik **12** (1937) 588. ⁶⁾ W. HARTMANN, Z. Physik **102** (1936) 709.

2. Versuchsanordnung.

Zur Leitfähigkeitsmessung lagen Uranoxyd-Sinterkörper vor¹⁾, die bei hohen Temperaturen (1600° bis 1800° C) gesintert waren und an deren Enden Metallkappen von Molybdän aufgedampft waren. Auf diese Metallkappen wurden dünne Platindrähte aufgezwirbelt, die ihrerseits wieder mit dickeren Platindrähten verschweißt waren und zu den Meßsonden der Schaltung führten. Da hierdurch ein widerstandsfreier Kontakt des Meßobjekts mit den Platindrähten nicht erreicht werden konnte, wurde die elektrische Leitfähigkeit nach dem von H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER²⁾ angewandten Spannungsabgriffverfahren gemessen. In dieser Anordnung spielen Übergangswiderstände zwischen dem Uranoxyd-Sinterkörper und dem Ableitungsdräht keine Rolle. Obwohl noch keine Überführungsmessungen an Uranoxyden vorliegen, die eine Übersicht der Stromleitungsanteile der Elektronen und Ionen vermitteln, können wir auf Grund der bisherigen Erfahrungen an anderen Oxyden die Uranoxyde als praktisch reine Elektronenleiter ansehen und die Leitfähigkeitsmessungen mit Gleichstrom ausführen.

Zwecks Vermeidung von Thermoeffekten wurde das Reaktionsgefäß mit der Meßprobe in einen Metallblock (Sicromal) gebracht, der auch bei 1000° C keinen nennenswerten Temperaturunterschied aufkommen ließ. Die Temperatur des Ofens selbst konnte mittels Eisen-Wasserstoff-Lampen und Handregulierung auf $\pm 1^{\circ}$ genau konstant gehalten werden und wurde in einer Kompensationsschaltung gemessen. Die Einstellung des jeweiligen Gasdruckes geschah in einer Strömungsapparatur, in welcher der Gesamtdruck von 760 mm Hg bis etwa 10^{-4} mm Hg variiert werden konnte³⁾.

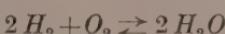
Die Messungen wurden an zwei Uranoxyd-Sinterkörpern ausgeführt.

3. Versuchsergebnisse und Auswertung.

Auf Grund einer überschlagsmäßigen Berechnung des Gleichgewichtsdruckes der UO_2/U -Phase bei 1000° C aus der Bildungswärme des Vorganges $U + O_2 \rightarrow UO_2$ unter Verwendung der NERNSTSCHEN Näherungsformel konnte die elektrische Leitfähigkeit der UO_2 -Phase

¹⁾ Für die freundliche Überlassung von Uranoxydpreßkörpern sei auch an dieser Stelle der Osram-Gesellschaft bestens gedankt. ²⁾ H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 199. ³⁾ J. GUNDERMANN, K. HAUFFE und C. WAGNER, loc. cit.

ohne weiteres in einem H_2/H_2O -Puffergemisch gemessen werden¹⁾. Durch das Gleichgewicht



ist der Sauerstoffdruck bestimmt zu

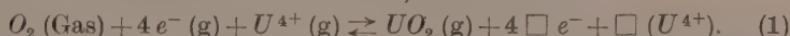
$$p_{O_2} = K_p \cdot (p_{H_2O}/p_{H_2})^2.$$

Durch Interpolation bzw. Extrapolation bekannter Meßdaten wurde die Gleichgewichtskonstante K_p als Funktion der Temperatur erhalten. Um geeignete H_2/H_2O -Puffergemische herzustellen, mittels deren man den Sauerstoffdruck von $7 \cdot 10^{-18}$ bis $7 \cdot 10^{-22}$ Atm. bei $1046^\circ C$ variieren konnte, wurde gereinigter und getrockneter Wasserstoff durch Schwefelsäurelösungen von verschiedenem Prozentgehalt an Schwefelsäure durchgeleitet. Die Wasserdampfdrucke betrugen jeweils 18, 24 und 0'17 mm Hg bei 760 mm Wasserstoffdruck. Die elektrische Leitfähigkeit von UO_2 wurde bei $1046^\circ C$ gemessen. Zwecks Herstellung der UO_2 -Phase wurde vor Beginn der Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Uranoxyd-Sinterkörper 24 bis 48 Stunden in einem H_2O/H_2 -Puffergemisch bei $900^\circ C$ erhitzt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der UO_2 -Phase vom Sauerstoffdruck bei $1046^\circ C$. (Der Sinterkörper hatte eine Länge bis zu den Drahtsonden von 48 mm bei einer Gesamtlänge von 55 mm und einem Durchmesser von 1'22 mm. Sein Gewicht betrug 0'4063 g.)

$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$	p_{O_2} in Atm.	W in Ω	$\frac{1}{W} \cdot 10^{+3}$
$2'4 \cdot 10^{-2}$	$7'4 \cdot 10^{-18}$	463	2'16
$2'2 \cdot 10^{-4}$	$6'6 \cdot 10^{-22}$	522	1'91
$2'4 \cdot 10^{-2}$	$7'4 \cdot 10^{-18}$	460	2'18
$3'2 \cdot 10^{-3}$	$1'3 \cdot 10^{-19}$	494	2'02
$2'4 \cdot 10^{-2}$	$7'4 \cdot 10^{-18}$	456	2'19
$2'2 \cdot 10^{-4}$	$6'6 \cdot 10^{-22}$	518	1'93
$3'2 \cdot 10^{-3}$	$1'3 \cdot 10^{-19}$	495	2'02
$2'4 \cdot 10^{-2}$	$7'4 \cdot 10^{-18}$	460	2'18

Läge in UO_2 ausschließlich eine Elektronendefektleitung vor, so könnte man unter Annahme von Leerstellen im Uranteilgitter der UO_2 -Phase bei Sauerstoffüberschuß folgenden Vorgang in Anlehnung an die Schreibweise von C. WAGNER²⁾ formulieren:



¹⁾ H. ZEISE, Z. Elektrochem. **43** (1937) 704. A. R. GORDON, J. chem. Physics **1** (1933) 308; **2** (1934) 65, 549. W. SIEGEL, Z. physik. Chem. **87** (1914) 659.

²⁾ H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 59; vgl. dort weitere Literatur.

Hierin bedeutet das Symbol \square der leere Platz gegenüber dem ungestörten Gitter. Durch ein nachgesetztes g bezeichnet man ein Ion auf regulärem Gitterplatz bzw. ein regulär gebundenes Elektron. Unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und Beachtung der Elektroneutralität wird schließlich folgende Beziehung der elektrischen Leitfähigkeit zum Sauerstoffdruck erwartet:

$$\alpha = [\square e^-] \cdot \text{const} = p_{O_2}^{1/5} \cdot \text{const}' \quad (2)$$

D. h. bei einer ausschließlichen Elektronendefektleitung muß die elektrische Leitfähigkeit α proportional der fünften Wurzel des Sauerstoffdruckes sein; oder, was dasselbe bedeutet, bei einer Änderung des Sauerstoffdruckes um eine Zehnerpotenz müßte eine Leitfähigkeitssteigerung von 60% eintreten. Gefunden wurde aber nur ein Leitfähigkeitsanstieg von 3 bis 4% (siehe Tabelle 1). Die elektrische Leitfähigkeit ist also praktisch unabhängig vom Sauerstoffdruck. Es scheinen demnach in der UO_2 -Phase die gleichen Leitfähigkeitsverhältnisse vorzuliegen wie beim CuO , wo der Elektronendefektleitungsanteil praktisch gleich dem Leitungsanteil der Elektronenüberschußstellen ist.

Die am UO_2 gemachten Beobachtungen, bei welchem die elektrische Leitfähigkeit schwach mit zunehmendem Sauerstoffdruck ansteigt, stehen nicht im Widerspruch mit den HALL-Effektmessungen von W. HARTMANN¹⁾. Ein unmittelbarer Vergleich kann infolge der verschiedenen Versuchsbedingungen nicht erfolgen. Durch überschlagsmäßige Berechnung der Beweglichkeiten der Elektronen im UO_2 auf Grund der Beziehung Beweglichkeit des Elektrons - HALL-Konstante \times elektrische Leitfähigkeit diskutiert jedoch auch W. HARTMANN die Möglichkeit einer erheblichen Elektronenüberschußleitung.

Im Anschluß hieran wurde die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit α der U_3O_8 -Phase in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck bei 890°C untersucht. Es wurde bei variierenden Drucken von $p_{O_2} = 1$ Atm. bis herab zu $8 \cdot 10^{-5}$ Atm. gemessen. Hierbei wurde in keinem Fall das Existenzgebiet der U_3O_8 -Phase unterschritten. Denn nach Angaben von G. TAMMANN und W. ROSENTHAL²⁾ beginnt sich UO_3 an der Luft schon bei 670°C zu zersetzen. Nach H. N. MCCOY und G. C. ASHMAN³⁾ entsprechen die durch Zer-

1) W. HARTMANN, loc. cit. 2) G. TAMMANN und W. ROSENTHAL, Z. anorg. allg. Chem. **156** (1926) 20. 3) H. N. MCCOY und G. C. ASHMAN, Amer. J. Sci. [4] **26** (1908) 522.

setzung von UO_3 und Oxydation von UO_2 bei $700^\circ C$ erhaltenen Produkte genau der Zusammensetzung von $U_3O_8^1)$. Auch bei den angewandten tiefen Drucken von $p_{O_2} = 8 \cdot 10^{-5}$ Atm. wurde der Gleichgewichtsdruck zwischen U_3O_8 und UO_2 nicht erreicht. Dieser ergab sich durch Extrapolation von Meßdaten nach W. BILTZ und H. MÜLLER²⁾ zu $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ Atm. für $900^\circ C$.

Auch hier wurde vor Beginn der Messungen zwecks Herstellung einer definierten U_3O_8 -Phase die Uranoxydprobe 24 bis 48 Stunden in reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck bei $900^\circ C$ behandelt.

Die elektrische Leitfähigkeit der U_3O_8 -Phase hatte einen irreversiblen Gang und zeigte innerhalb von 15 Tagen bei $890^\circ C$ in einer Sauerstoffatmosphäre von 760 mm *Hg* eine Zunahme von 25%. Größenordnungsmäßig wurden die gleichen Ergebnisse auch bei kleineren Sauerstoffdrucken erhalten. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache konnte bei einer Verminderung des Sauerstoffdruckes um drei Zehnerpotenzen eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von kleiner als 10% beobachtet werden. Trotz Fehlens einer quantitativen Versuchsauswertung kann jedoch auch hier im wesentlichen die elektrische Leitfähigkeit als unabhängig vom Sauerstoffdruck angesehen werden und der elektrische Leitungsmechanismus der U_3O_8 -Phase analog demjenigen der Fe_3O_4 -, CuO - und UO_2 -Phase vermutet werden.

Der Leitungsmechanismus der UO_2 - und U_3O_8 -Phase konnte auch an der zweiten Probe bestätigt werden, obwohl die Absolutwerte der elektrischen Leitfähigkeit aus unbekannten Gründen nicht übereinstimmen. Der Unterschied in den Absolutwerten betrug etwa 50%.

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von U_3O_8 bei $p_{O_2} = 1$ Atm. (Dimension der Probe wie in Tabelle 1.)

T° abs.	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	W in Ω	$\log \frac{1}{W}$
1163	0.860	117	0.932—3
1073	0.931	141	0.851—3
968	1.032	199	0.701—3
1073	0.931	140	0.854—3
1163	0.860	109	0.962—3

In Tabelle 2 ist die elektrische Leitfähigkeit der U_3O_8 -Phase in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Sauerstoffdruck von

¹⁾ Vgl. ferner W. BILTZ und H. MÜLLER, Z. anorg. allg. Chem. 163 (1927) 257.

²⁾ W. BILTZ und H. MÜLLER, loc. cit.

1 Atm. dargestellt. Zwischen $\log 1/W$ und $1/T$ besteht eine lineare Abhängigkeit. Macht man für die Temperaturfunktion der Leitfähigkeit \propto den bekannten Ansatz

$$\alpha = \text{const} \cdot e^{-\Delta E/RT},$$

so erhält man für das Energieinkrement $\Delta E \sim 5$ kcal. Für die Deutung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei konstantem Sauerstoffdruck sei auf die Arbeit von H. DÜNWALD und C. WAGNER¹⁾ verwiesen.

Für zahlreiche Diskussionen und wertvolle Ratschläge möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. C'ARL WAGNER meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

¹⁾ H. DÜNWALD und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 212. H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 59.

Darmstadt, Institut für anorg. und physik. Chemie der Techn. Hochschule.

**Messungen über die VAN DER WAALSSche Adsorption von Gasen
(N_2 , Ar , CO , CH_4 , H_2O , D_2O usw.) an Glasplatten.**

Von

A. van Itterbeek und W. Vereycken.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 11. 40.)

Adsorptionsisothermen wurden bestimmt für Ar , N_2 , CO , CH_4 und O_2 im Temperaturgebiet des flüssigen Sauerstoffes, ebenso für CS_2 und Aceton zwischen $294^\circ K$ und $213^\circ K$, und schließlich für H_2O und D_2O zwischen $45^\circ C$ und $0^\circ C$. Ebenfalls wurden Messungen mit konstanter Füllung von H_2O und D_2O zwischen Zimmertemperatur und ungefähr $350^\circ C$ ausgeführt.

Im Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck von derselben Größe ist wie der Sättigungsdruck, haben wir stark ansteigende Kurven festgestellt, welche einen Biegungspunkt besitzen. Dieser Biegungspunkt liegt an der Stelle, wo sich eine zweite monomolekulare Adsorptionsschicht ausbildet. Im Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck klein ist gegenüber dem Sättigungsdruck, bildet sich nur eine einzige monomolekulare Adsorptionsschicht, und hier kann man die gefundenen Adsorptionsisothermen analytisch mit Hilfe der LANGMUIRSchen Gleichung darstellen. Vor kurzem ist von BRUNAUER, EMMETT und TELLER eine Verallgemeinerung der LANGMUIRSchen Theorie erschienen, wobei sie den Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Molekülen des Adsorbens in Rechnung setzen. Unsere experimentellen Ergebnisse für die zwei Druckgebiete sind vollkommen in Übereinstimmung mit der Theorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER. Eine Ausnahme bilden aber unsere Messungen über Sauerstoff. Diese Messungen sind in Übereinstimmung mit der Theorie von ZEISE. Im Gegensatz zu der LANGMUIRSchen Theorie, die annimmt, daß jede Molekel von einer einzigen Adsorptionsstelle festgehalten wird, wird von ZEISE angenommen, daß für gewisse Moleküle, z. B. O_2 , zwei Adsorptionsstellen notwendig sind, um eine Molekel festzuhalten.

Bei unseren Messungen mit konstanter Füllung von H_2O und D_2O haben wir beobachtet, daß ab etwa $180^\circ C$ keine Adsorption mehr stattfindet (wir haben gemessen bis $350^\circ C$). Also findet sich von einer aktiven Adsorption keine Spur. Ebenfalls haben wir für Wasserstoff und Sauerstoff bei diesen hohen Temperaturen keine Adsorption feststellen können.

1. Einleitung.

Vor einigen Jahren wurden in unserem Laboratorium Messungen ausgeführt über die Adsorption von Sauerstoff an Glasplättchen bei Temperaturen von flüssigem Sauerstoff¹⁾. Es wurde damals festgestellt, daß die Isothermen analytisch dargestellt werden können

¹⁾ A. VAN ITTERBEEK und W. VAN DINGENEN, Physica 8 (1937) 631.

mit Hilfe einer einfachen Formel, welche von ZEISE¹⁾ bestätigt ist. Es ist auch ZEISE gelungen, seine Formel theoretisch zu deuten, indem er annahm, daß jede adsorbierte Molekel von zwei Adsorptionsstellen festgehalten wird. Wie man weiß, geht die LANGMUIRSche Theorie davon aus, daß jede Molekel durch eine einzige Adsorptionsstelle festgehalten wird. Weiter nimmt ZEISE wie LANGMUIR an, daß die Adsorptionsstellen gesättigt sind, so daß sich keine zweite monomolekulare Schicht bilden kann. Vor kurzem ist nun von BRUNAUER, EMMETT und TELLER²⁾ eine Verallgemeinerung der LANGMUIRSchen Theorie erschienen. Sie nehmen dabei an, daß sich unter dem Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte der Moleküle des Adsorbats mehrere Molekularschichten bilden können. Diese Erscheinung tritt hervor in dem Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck von derselben Größe ist als der Sättigungsdruck. Für kleine Drucke ist der Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte schwach, und es bildet sich nur eine einzige monomolekulare Adsorptionsschicht. In diesem Druckgebiet stimmt ihre analytische Form für die Isothermen formell mit der LANGMUIRSchen Gleichung überein.

Anschließend an unsere früheren Messungen und in Beziehung auf die obenerwähnten Theorien haben wir nun die VAN DER WAALS-sche Adsorption an Glas systematisch untersucht. Wir haben also die Adsorption von O_2 , Ar , N_2 , CO , CH_4 gemessen im Temperaturgebiet des flüssigen Sauerstoffes. Wir haben ebenfalls Messungen ausgeführt an CS_2 und Aceton zwischen etwa 300° und 190° K.

Ausgehend von der Diskussion unserer jetzigen Messungen haben wir folgendes schließen können. Die experimentellen Ergebnisse sind vollkommen in Übereinstimmung mit der Theorie von mehreren Molekularschichten. Für O_2 scheint die Adsorption pro Adsorptionsstelle schwächer zu sein als für die anderen Gase (eine Sauerstoffmolekel wird festgehalten von zwei Adsorptionsstellen). Andererseits scheint die Anzahl der Adsorptionsstellen für O_2 größer als für N_2 und Ar . Jede von diesen beiden Molekülen wird nur von einer einzigen Adsorptionsstelle festgehalten.

Einen interessanten Fall, auch in Beziehung zur Praxis, bilden unsere Messungen über H_2O und D_2O . Isothermenmessungen wurden angestellt bei 315°, 291° und 271° K. Schließlich wurden von jedem

¹⁾ H. ZEISE, Z. physik. Chem. **136** (1928) 385. ²⁾ S. BRUNAUER, P. H. EMMETT und E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 309.

der beiden Dämpfe Messungen mit konstanter Füllung bis etwa 350°C hinauf ausgeführt. Hierbei haben wir festgestellt, daß ab 180°C keine Adsorption mehr stattfindet. Von der Existenz einer aktiven Adsorption ist überhaupt keine Rede.

Messungen wurden ebenfalls ausgeführt über die Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff bei höheren Temperaturen (bis 350°C). Auch bei diesen Gasen findet keine aktive Adsorption statt.

2. Die Meßapparatur.

Die Meßapparatur, welche in Abb. 1 wiedergegeben ist, ist dieselbe, welche bei unseren früheren Messungen über Sauerstoff benutzt wurde. Wegen der Einzelheiten derselben verweisen wir auf unsere frühere Mitteilung. Für die Messungen an H_2O - und D_2O -Dampf wurde der Apparat ein wenig geändert. Die Druckmessungen

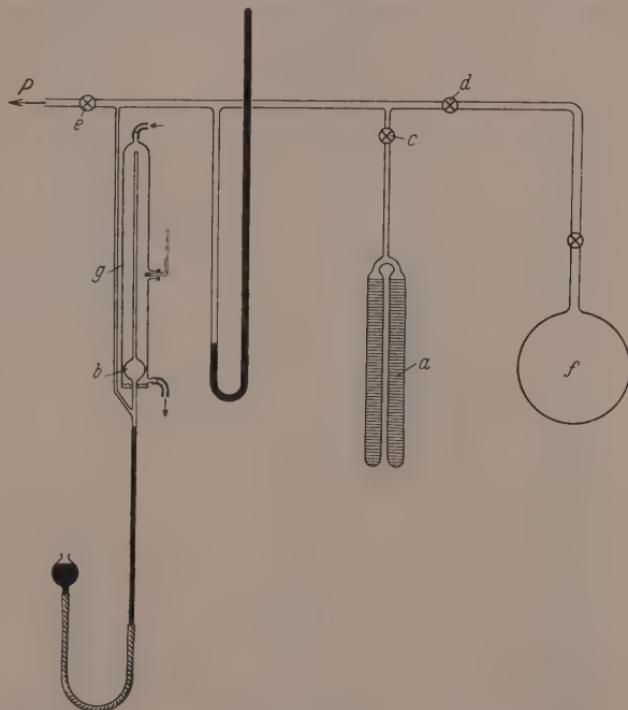


Abb. 1. Meßapparatur für die Bestimmung von Gasadsorption an Glasplättchen.
a Glasrohr mit 1000 Glasplättchen von je 2 cm Durchmesser und Glasstäbchen in U-Form.
b MACLEOD-Manometer.
c, d und e Hähne.
f Vorratsgefäß für das Versuchsgas.
g Mantelförmiges Gefäß.

geschahen mit Hilfe eines MACLEOD-Manometers, dessen Quecksilbergefäß, ebenso wie die Meßkapillare, durch einen Dampfmantel auf 100° gehalten wird.

Die gesamte Adsorptionsoberfläche beträgt wie bei unseren früheren Messungen $1'21 \text{ m}^2$. Auch die Ausführung der Messungen ist dieselbe wie in unserer früheren Arbeit.

3. Die Messungen.

I. Messungen im Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck klein ist gegenüber dem Kondensationsdruck. Messungen an N_2 , Ar , CO und O_2 . Die Ergebnisse dieser Messungen sind zusammengestellt in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 und graphisch dargestellt in den Abb. 2 bis 5. Die Buchstaben v , v_m , C und $E_a - E_f$ haben, wie aus den Formeln (3) bis (5) hervorgeht (siehe § 4), die folgende Bedeutung: v ist das adsorbierte Gasvolumen pro cm^2 , das gemessene gesamte adsorbierte Volumen dividiert durch die gesamte makroskopische Adsorptionsoberfläche. v_m ist das maximal adsorbierbare Volumen entsprechend einer vollkommen gesättigten monomolekularen Adsorptionsschicht. E_a und E_f stellen bzw. die Adsorptions- und die Verflüssigungsgesnergie dar. $E_a - E_f$ wird berechnet mit Hilfe der Formel (4) (siehe § 4). Die Deutung der Konstanten k_1 und k_2 folgt aus einer Vergleichung zwischen den Formeln (1) und (3).

Tabelle 1. Adsorptionsisothermen von N_2 an Glas (LANGMUIRSche Form).

$T^\circ \text{ K}$	Druck mm	Sättigungs- druck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm ²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm ²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
90'22	0'0395 0'0777 0'1089 0'1185 0'1526 0'1626 0'2235 0'3323 0'4418 0'4545 0'5763 0'6522 0'6681 0'7998 0'8363 0'9395 1'0386	2759'5	3'405 4'395 5'032 5'572 5'913 6'905 7'712 9'241 12'130 11'803 12'530 ¹⁾ 12'500 ¹⁾ 14'047 15'490 16'190 17'371 18'302	25'239	5704	1550

¹⁾ Desorptionspunkt.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$T^{\circ} K$	Druck mm	Sättigungs- druck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm ²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm ²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
80·12	0·1003 0·1299 0·2785 0·6101 0·6469 0·9036 1·0178	1070	10·093 12·181 14·778 21·398 21·754 23·792 24·456	27·842	5815	1381
74·82	0·0971 0·4006 0·5335 0·6937 0·8395	561·3	15·234 22·494 26·234 28·198 30·615	33·635	4253	1244
67·65	0·0972 0·3784 0·5342 0·6947 0·8441 0·5741 0·3899 0·2656 0·1863	188·0	23·741 34·332 38·204 43·082 43·402 38·242 ¹⁾ 34·881 ¹⁾ 31·907 ¹⁾ 26·823 ¹⁾	49·570	1303	965

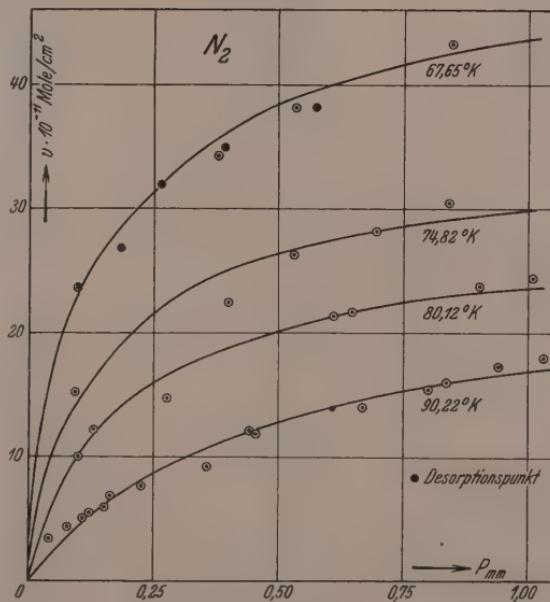
Abb. 2. Adsorptionsisothermen von N_2 an Glas.¹⁾ Desorptionspunkt.

Tabelle 2. Adsorptionsisothermen von Ar an Glas (LANGMUIRSche Form).

$T^{\circ} K$	Druck mm	Sättigungs- druck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm ²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm ²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
90.12	0.0322 0.0813 0.1448 0.3636 0.5871 0.7857	1015	1.589 2.259 3.865 7.025 9.210 10.985	17.790	1938	1357
79.37	0.0645 0.2547 0.4577 0.7536 0.9065	270	6.903 12.655 16.111 18.663 20.083	23.428	1313	1133
72.20	0.0457 0.1345 0.2935 0.4686 0.6252 0.8244 0.9794	73	8.196 16.493 23.304 26.530 29.143 33.171 32.012	38.661	375	851
67.65	0.0444 0.1619 0.3131 0.5520 0.6953 0.8417 0.9587	38	15.698 26.014 32.329 36.025 39.170 41.091 39.208	46.304	301	768

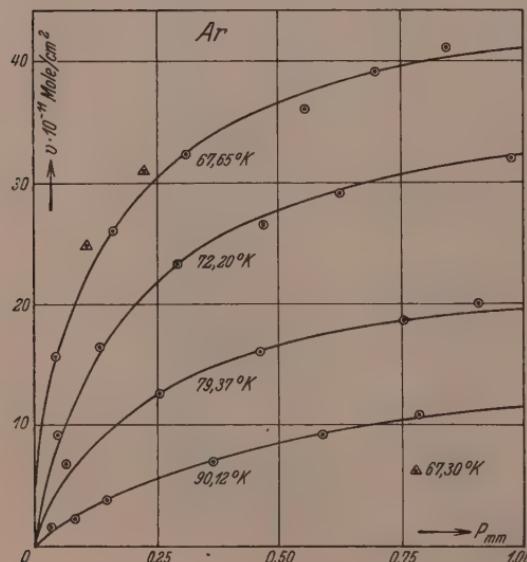
Abb. 3. Adsorptions-
isothermen von Ar an Glas.

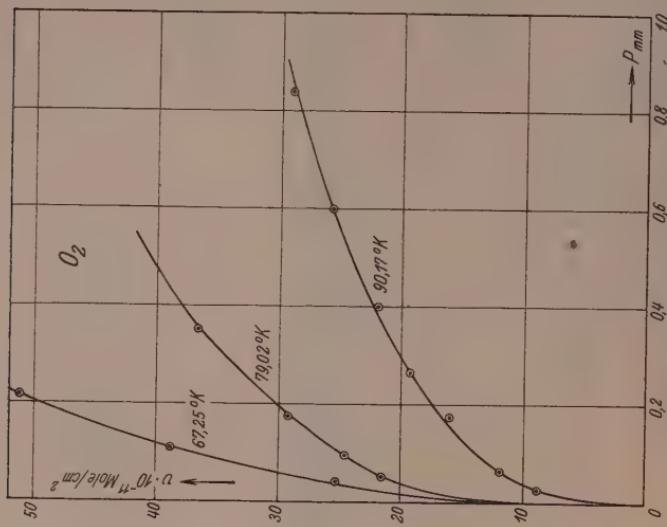
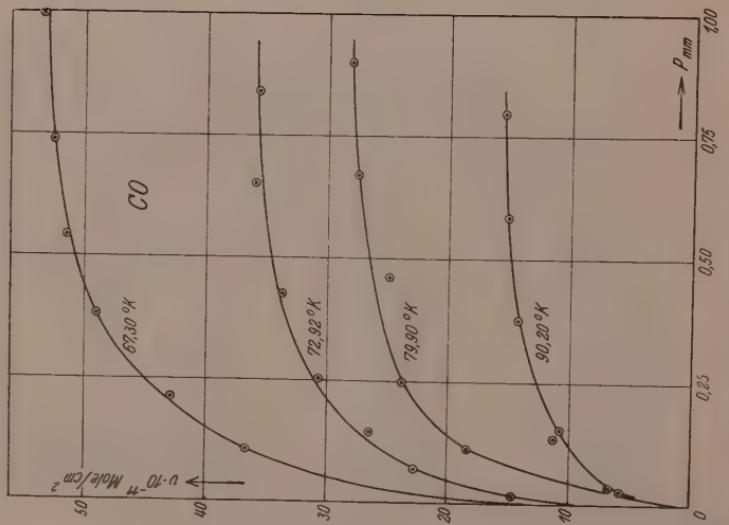
Tabelle 3. Adsorptionsisothermen von *CO* an Glas (LANGMUIRSche Form).

<i>T</i> ° K	Druck mm	Sättigungs- druck mm	<i>v</i> · 10 ¹¹ Mol/cm ²	<i>v_m</i> · 10 ¹¹ Mol/cm ²	<i>C</i>	<i>E_a - E_f</i> cal/Mol
90·20	0·0254	1854	5·839	17·083	19827	1775
	0·0324		6·776			
	0·1325		11·416			
	0·1529		10·800			
	0·3734		14·378			
	0·5864		15·012			
	0·8023		15·450			
79·90	0·1093	660	18·449	30·359	9353	1453
	0·2460		23·956			
	0·4604		24·948			
	0·6716		27·473			
	0·9003		28·008			
72·92	0·0143	250	14·766	38·360	4727	1227
	0·0672		22·671			
	0·1430		26·458			
	0·2517		30·824			
	0·4246		33·653			
	0·6532		36·059			
	0·8407		35·712			
67·30	0·1022	110	36·688	57·280	1812	696
	0·2096		42·871			
	0·3835		49·186			
	0·5409		51·611			
	0·7331		52·554			
	0·9934		53·845			

Tabelle 4. Adsorptionsisothermen von *O₂* an Glas
(analytische Form nach ZEISE).

<i>T</i> ° K	Druck mm	Sättigungs- druck mm	<i>v</i> · 10 ¹¹ Mol/cm ²	<i>k₁</i> · 10 ¹⁰ Mol/cm ²	<i>v_m</i> · 10 ¹¹ Mol/cm ²	<i>k₂</i>
90·17	0·0259	764	8·877	1·197	34·605	2·075
	0·0653		11·929			
	0·1757		16·127			
	0·2665		19·267			
	0·4020		21·926			
	0·5978		25·753			
	0·8376		29·050			
79·02	0·0542	192	21·420	2·442	49·410	3·493
	0·0938		24·573			
	0·1757		29·247			
	0·3518		36·703			
67·25	0·0422	26·3	25·205	11·099	105·451	1·445
	0·1900		38·805			
	0·2140		51·200			

10*

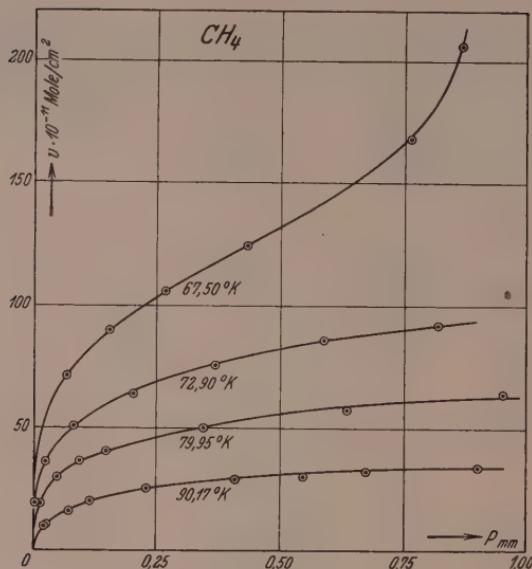
Abb. 5. Adsorptionsisothermen von O_2 an Glas,Abb. 4. Adsorptionsisothermen von CO an Glas.

II. Messungen im Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck von derselben Größe ist wie der Sättigungsdruck. Messungen an CH_4 , C_3H_6O und CS_2 . Die experimentellen Ergebnisse für diese Gase sind zusammengestellt in den Tabellen 5, 6 und 7 und graphisch dargestellt in den Abb. 6, 7 und 8.

Tabelle 5. Adsorptionsisothermen von CH_4 an Glas.

$T^\circ K$	Druck mm	Sättigungs- druck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm ²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm ²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
90.17	0.0208	90.00	10.389	38.157	$n = 1$	1204
	0.0211		9.998			
	0.0668		15.751			
	0.1233		20.207			
	0.2275		25.261			
	0.4077		29.311			
	0.5489		30.920 ¹⁾			
	0.6749		32.841			
79.95	0.0113	61.00	19.354	66.317	$n = 1$	1073
	0.0459		29.634			
	0.0906		36.209			
	0.1479		40.473			
	0.3445		50.017			
	0.6347		57.466			
	0.9520		64.759			
	1.1848		67.830			
72.90	0.0027	51.50	19.182	100.66	$n = 1$	912
	0.0222		36.466			
	0.0769		51.020			
	0.2003		64.345			
	0.3656		75.843			
	0.5886		86.429			
	0.8192		92.616			
	67.50					
67.50	0.0649	0.88	71.406	103.90	$n = 2$	356
	0.1529		89.935			
	0.2654		106.091			
	0.4330		125.002			
	0.7393		168.426			
	0.8684		296.407			

¹⁾ Desorptionspunkt.

Abb. 6. Adsorptionsisothermen von CH_4 an Glas.Tabelle 6. Adsorptionsisothermen von $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ an Glas.

$T \text{ }^\circ\text{K}$	Druck mm	Sättigungs- druck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm ²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm ³	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
294,64	0,0670	190,0	5,982	12,775	2399	4553
	0,1676		8,664			
	0,2797		9,469			
	0,4715		11,260			
	0,9435		12,541			
243,14	0,0180	11,2	12,476	30,786	108,6	2267
	0,1524		19,826			
	0,3146		23,169			
	0,6861		26,628			
	0,9529		27,821			
223,14	0,0572	2,4	20,908	33,778	84,6	1970
	0,1458		26,948			
	0,2960		33,686			
	0,4990		40,548			
	0,9045		58,913			
213,14	0,0589	0,91	27,889	30,414	87,7	1896
	0,1757		35,933			
	0,3228		44,936			
	0,6685		81,531			
	0,8274		125,633			

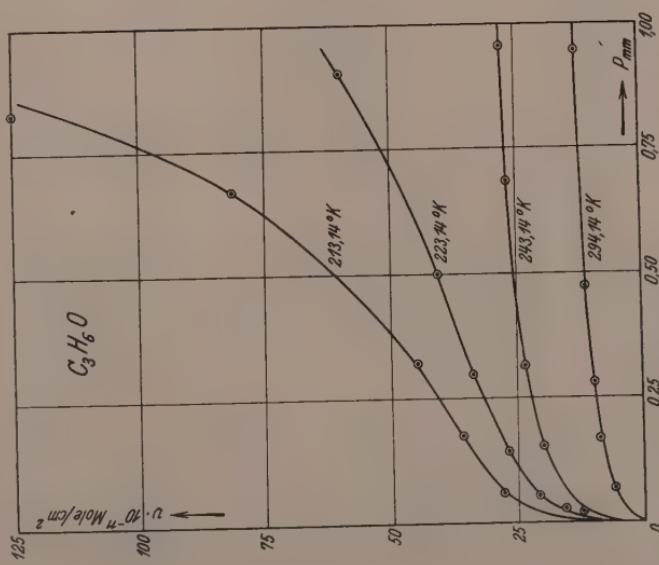
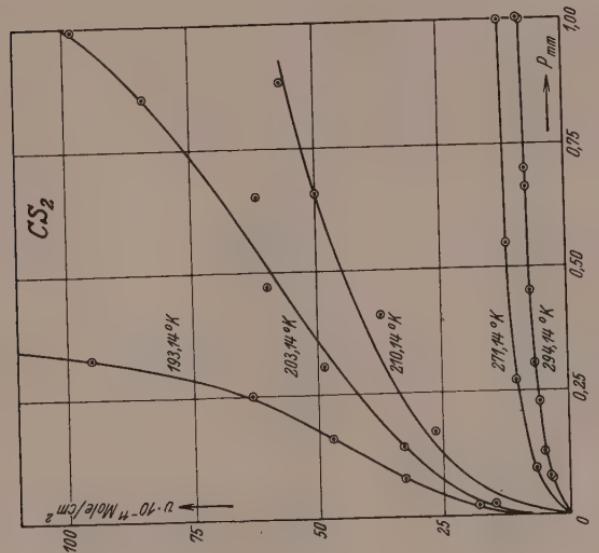
Abb. 7. Adsorptionsisothermen von C_3H_6O an Glas.Abb. 8. Adsorptionsisothermen von CS_2 an Glas.

Tabelle 7. Adsorptionsisothermen von CS_2 an Glas.

$T^\circ K$	Druck mm	Sättigungs- druck mm	$v \cdot 10^{11}$ Mol/cm ²	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm ²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
294.04	0.0740 0.0754 0.1249 0.2264 0.3040 0.4486 0.6587 0.6953 0.9948 1.0212	323	3.345 3.671 4.723 5.608 6.600 7.244 7.984 8.131 8.036 8.731	9.599	2388	4549
273.14	0.0914 0.2703 0.5477 1.0157	127	6.733 10.286 11.822 12.791	13.559	1906	4103
210.14	0.0231 0.1697 0.4084 0.6541 0.8809	2.78	14.897 26.605 37.324 49.981 56.782	39.310	36	1498
203.14	0.0193 0.1388 0.3061 0.4676 0.6501 0.8515 0.9908	1.6	18.325 33.197 48.663 59.560 61.663 84.079 97.953	39.853	33	1412
193.14	0.0767 0.1584 0.2496 0.3283	0.51	32.724 47.134 63.164 95.199	32.163	38	1396

Im Gegensatz zu den Isothermen für die unter II besprochenen Gase besitzen die bei den niedrigsten Temperaturen gemessenen der Abb. 6 bis 8 einen Biegungspunkt. Dieser Punkt stimmt überein mit der Stelle, an der eine zweite monomolekulare Schicht sich zu bilden anfängt.

III. Messungen über die Adsorption von H_2O und D_2O . Mit Rücksicht auf die Praxis war es interessant, Messungen über die Adsorption von Wasserdampf an Glas auszuführen. Die experimentellen Ergebnisse sind zusammengestellt in der Tabelle 8 und graphisch wiedergegeben in der Abb. 9. Abb. 10 gibt Messungen mit konstanter Füllung für H_2O und D_2O . Wie aus ihr hervorgeht,

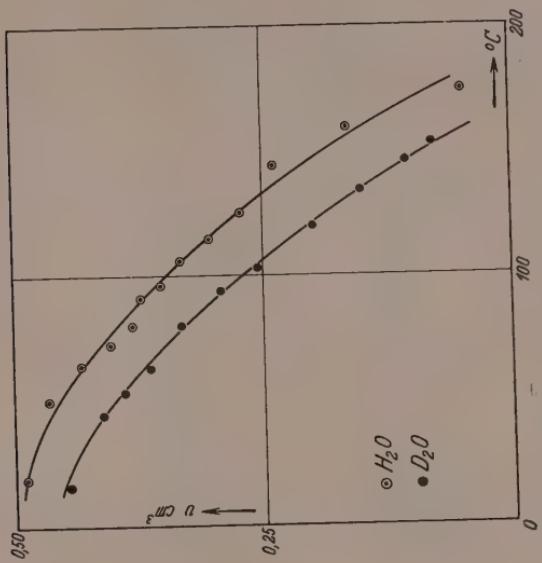


Abb. 10. Messungen mit konstanter Füllung von H_2O und D_2O an Glas.

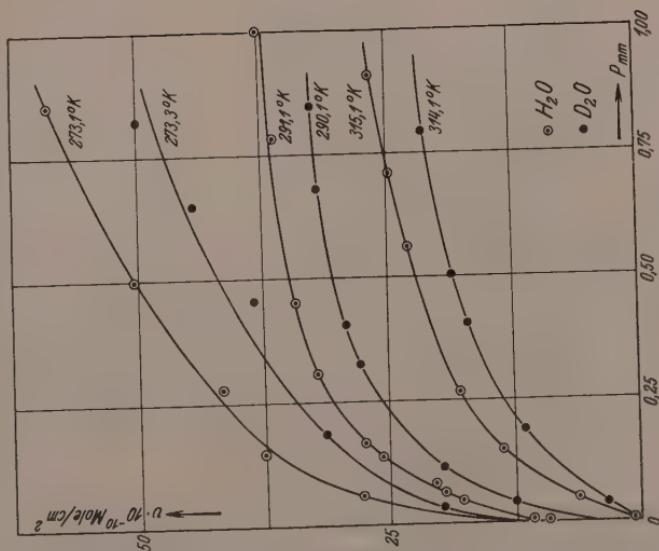


Abb. 9. Adsorptionsisothermen von H_2O und D_2O an Glas.

hört die Adsorption bei ungefähr 180°C völlig auf. Für die Praxis ist diese Feststellung von einem gewissen Interesse.

Tabelle 8. Adsorption von H_2O und D_2O an Glas.

Gase	$t^\circ\text{C}$	Druck mm	Sättigungs- druck mm	$v \cdot 10^{10}$ Mol/cm ²	$v_m \cdot 10^{10}$ Mol/cm ²	C	$E_a - E_f$ cal/Mol
H_2O	42.00	0.0047	61.73	0.773	30.242	343.7	3661
		0.0461		6.196			
		0.1460		13.588			
		0.2650		18.055			
		0.5575		22.897			
		0.9056		26.662			
	18.00	< 0.0025	15.477	9.298	39.469	238.5	3170
		0.0050		10.854			
		0.0450		17.930			
		0.0600		19.733			
H_2O	0.00	0.0750		20.535			
		0.1350		25.893			
		0.1624		27.692			
		0.3070		32.221			
		0.4503		34.219			
	0.20	0.7818		36.265			
		1.0349		37.888			
		0.0575	4.579	27.928	49.213	87.0	2427
		0.1450		37.568			
		0.2765		41.873			
D_2O	41.00	0.4977		50.520			
		0.8532		58.910			
		0.0361	47.00	3.370	28.637	173.7	3222
		0.1864		11.678			
		0.4050		17.165			
	17.00	0.5024		18.611			
		0.7908		21.341			
		0.0389	12.80	12.551	36.317	135.1	2831
		0.1125		19.755			
		0.3252		28.130			
D_2O	0.20	0.4050		29.440			
		0.6791		31.879			
		0.8453		32.670			
		0.0316	3.90	19.895	39.308	72.60	2311
		0.1856		31.662			
	-	0.4542		38.469			
		0.6497		44.411			
		0.8222		49.927			

4. Diskussion der Messungen.

IV. Diskussion der Messungen. Die Deutung einer Adsorptionstheorie findet ihren Ausdruck in der Form der Adsorptionsisothermen. Wir haben daher durch Berechnung festgestellt, welche

analytische Form am besten mit unseren experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Wie wir in der Einleitung erwähnten, kommen zwei Fälle in Betracht. Erstens der Fall, daß die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte schwach ist (der Gleichgewichtsdruck ist klein gegenüber dem Sättigungsdruck) und zweitens der, daß die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte merkbar ist.

Für den ersten Fall gilt die Theorie von LANGMUIR. Wie man weiß, sind die Charakteristika dieser Theorie folgende: das Auftreten nur einer monomolekularen Schicht, wobei also die Adsorptionskräfte vollkommen gesättigt sind, und zweitens, daß jede Molekel nur von einer einzigen Adsorptionsstelle festgehalten wird. Die Kräfte zwischen den adsorbierten und nichtadsorbierten Molekülen werden dabei vernachlässigt. Auf Grund von Adsorptionsmessungen bei niedrigen Temperaturen wurde von ZEISE festgestellt, daß die LANGMUIRSche Theorie bei diesen Temperaturen nicht mehr anwendbar ist. Er hat diese Theorie verbessert durch die Annahme, daß bei niedrigen Temperaturen die Adsorptionskräfte schwächer werden, und daß zwei Adsorptionsstellen notwendig sind, um eine einzige Molekel festzuhalten. Es ist ihm so gelungen, seine experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen zu erklären.

Die LANGMUIRSche Form der Adsorptionsisotherme ist folgende:

$$v = \frac{k_1 k_2 p}{1 + k_2 p}. \quad (1)$$

Nach ZEISE kann die analytische Form folgendermaßen dargestellt werden:

$$v^2 = \frac{k_1 k_2 p}{1 + k_2 p}. \quad (2)$$

Wie wir in der Einleitung erwähnten, wurde vor kurzem von BRUNAUER, EMMETT und TELLER eine Verallgemeinerung der LANGMUIRSchen Theorie ausgearbeitet. Sie stellen die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte in Rechnung und nehmen daher an, daß unter dem Einfluß derselben im Druckgebiet, wo der Gleichgewichtsdruck von derselben Größe ist wie der Sättigungsdruck, sich mehrere monomolekulare Schichten bilden können. Für das Druckgebiet der kleinen Gleichgewichtsdrücke finden sie die LANGMUIRSche Gleichung wieder:

$$v = \frac{v_m \cdot C \cdot (p/p_0)}{1 + C \cdot (p/p_0)}. \quad (3)$$

Darin stellt v_m das adsorbierte Volumen dar, das einer gesättigten monomolekularen Schicht entspricht und daher in direkter Beziehung

zu der Anzahl der Adsorptionsstellen N steht ($N = v_m \cdot 6 \cdot 10^{23}$). Die Konstante C bezieht sich auf der mittleren Adsorptionsenergie nach der Gleichung: $E_a - E_f = 2303 RT \log C$, (4)

dabei stellen E_a und E_f die Adsorptions- und die Kondensationsenergie dar; p_0 ist der Sättigungsdruck.

Für den Fall, daß sich mehrere Adsorptionsschichten bilden, haben BRUNAUER, EMMETT und TELLER die folgende Gleichung berechnet:

$$v = \frac{v_m \cdot C \cdot x}{(1-x)} \cdot \left[\frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n-1}}{1 + (C-1)x - Cx^{n+1}} \right], \quad (5)$$

Mit $x = p/p_0$; n ist ein Parameter, der alle ganzzahligen Werte zwischen 1 und ∞ annehmen kann. Für den Fall, daß p klein ist gegenüber dem Sättigungsdruck p_0 und daß n gleich 1 ist, stimmt die Formel (5) mit der Formel (3) überein. Andererseits für $n = \infty$ geht Gleichung (5) über in folgende:

$$v = \frac{v_m \cdot C \cdot p}{(p_0 - p)[1 + (C-1)p/p_0]}. \quad (6)$$

Aus unseren Messungen haben wir schließen können, daß die experimentellen Ergebnisse in vollkommener Übereinstimmung sind mit der Theorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER. Die gezeichneten Kurven in den Abb. 2 bis 9 sind mit Hilfe der Gleichungen (3), (5) und (6), ausgehend von unseren Meßergebnissen, berechnet. Die berechneten Konstanten dieser Gleichungen sind angegeben in den Tabellen 1 bis 7, ebenso die Zahlen für $E_a - E_f$ und für den Parameter n . Nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER stellt n die Anzahl monomolekularer Schichten vor. Wie aus unseren Messungen hervorgeht, ist für CH_4 , $n = 2$, für C_3H_6O , $n = 6$ und 7, und schließlich für CS_2 , H_2O und D_2O , $n = \infty$. In Beziehung zu der Auffassung von BRUNAUER, EMMETT und TELLER ist diese Änderung von n uns allerdings nicht ganz klar.

Aus den Abbildungen geht hervor, daß die Übereinstimmung sehr gut ist. Eine zweite Prüfung der Theorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER ergibt sich aus einer Vergleichung der berechneten gesamten Adsorptionsoberfläche und der gesamten gemessenen Adsorptionsoberfläche. Man muß also finden:

$$v_m \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot \sigma^2 = 1,$$

wobei σ der Durchmesser der Moleküle ist und v_m übereinstimmt mit einer Isotherme, welche einen Biegungspunkt besitzt. Das Resultat

dieser Vergleichung ist angegeben in der Tabelle 9. Man sieht, daß sie sehr gut ist.

Tabelle 9.

Gas	$T^{\circ}\text{K}$	$v_m \cdot 10^{11}$ Mol/cm ²	σ Å	$v_m \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot \sigma^2$ cm ²
CH_4	67·50	103·90	3·98	1·00
CS_2	210·14	39·31	7·4	1·23
	203·14	39·85		1·32
	193·14	32·16		1·06
C_3H_6O	243·14	30·78	7·1	0·94
	223·14	33·77		1·03
	213·14	30·41		0·93
H_2O	291·14	394·69	2·2	1·44
	273·14	491·21		1·16
D_2O	290·14	363·16	2·2	1·15
	273·34	393·08		1·06

Wir haben auch Adsorptionsmessungen ausgeführt über H_2O in einem starken elektrischen Feld (10 kV/cm). Wir haben keinen Einfluß, weder auf die Adsorption noch auf die Adsorptionsgeschwindigkeit feststellen können. Die Adsorptionsgeschwindigkeitsmessungen wurden mit Hilfe eines PIRANI-Manometers ausgeführt. Ebenso haben wir mit diesem Apparat die Adsorption von H_2 und O_2 gemessen bis etwa 350° C. Auf Grund dieser Messungen haben wir keine aktive Adsorption feststellen können.

Unserem Kollegen Prof. J. d'OLIESLAGER, der uns verschiedene Meßgeräte zur Verfügung stellte, schulden wir herzlichen Dank.

Löwen (Belgien), Physikalisches Laboratorium.

9. November 1940.

Deutung der Klär- und Umwandlungspunkts-Regelmäßigkeiten in homologen Reihen von kristallin-flüssigen Substanzen.

2. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten¹⁾.

Von

Conrad Weygand und Rudolf Gabler.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 19. 11. 40.)

14

Einige an homologen Reihen kristallin-flüssiger Substanzen zu beobachtende Eigentümlichkeiten des Fixpunktsverlaufes werden gedeutet und zu den altbekannten Schmelzpunktsregeln in Beziehung gesetzt.

Bekanntlich konvergieren die Schmelzpunkte stabiler Formen in allen normalkettigen homologen Reihen mit steigender Kettenlänge ausnahmslos gegen eine in der Nähe von 120° gelegene Temperatur²⁾.

Wir haben in letzter Zeit wiederholt darauf hingewiesen, daß auch die Klärpunkte kristallin-flüssig auftretender Substanzen in homologen Reihen einen durchaus gesetzmäßigen Verlauf nehmen, der für die schlierigen *Pl*-Formen (nematisch) und für die mosaikartigen *Bz*-Formen (smektisch) charakteristisch verschieden ist, indem die ersten, wie meist auch die Schmelzpunkte alternieren, die letzten aber nicht.

Pl-Formenklärpunkte (*Pl*-Punkte) alternieren in ähnlicher Weise wie Schmelzpunkte, mit dem vorläufig unwesentlichen Unterschied, daß im Diagramm die Spitzen regelmäßig bei ungeraden Zahlen der Kettenglieder zu finden sind.

Was aber den *Pl*-Punktsverlauf in homologen Reihen vom Schmelzpunktsverlauf unterscheidet, ist die fast ausnahmslos absteigende Tendenz, im Gegensatz zur ansteigenden der kristallin-festen Schmelzpunkte. Für diese Erscheinung ließ sich bisher keine befriedigende Deutung geben.

Bedenkt man, wie der ansteigende Schmelzpunktsverlauf in homologen Reihen morphologisch zustande kommt, so ergibt sich folgendes:

¹⁾ C. WEYGAND und R. GABLER, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 270.

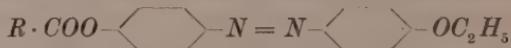
²⁾ A. W. GARNER und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1926**, 2491. A. M. KING und GARNER, J. chem. Soc. London **1929**, 1849; **1936**, 1368. — H. PAULY, Z. anorg. allg. Chem. **119** (1921) 271. P. NEKRASSOW, Z. physik. Chem. **128** (1927) 203.

Schon im einfachsten Falle der normalen Paraffinkohlenwasserstoffe tritt der regelmäßige, alternierende Verlauf noch nicht bei den allerersten Gliedern auf; vom Methan an sinken die Schmelzpunkte bis zum Propan zunächst ab, offenbar weil bei den ersten Schritten die Eigensymmetrie der Moleküle sich allzugrob ändert, als daß überhaupt vergleichbare Gittertypen auftreten könnten. Es geht also die Schmelztemperatur bereits hier durch ein Minimum; sie wird es in anderen homologen Reihen um so eher tun müssen, da, vielleicht mit Ausnahme der Halogene, kein Molekülrumpf denkbar ist, der dem konstituierenden Element aller homologen Reihen, der CH_2 -Gruppe, näher stünde, als die Methylgruppe. D. h., bis es zu einer solchen Prägnanz der molekularen Gestalt kommt, daß die Alternation oder überhaupt der regelmäßige Schmelzpunktsverlauf einsetzt, muß die Paraffinkette in jedem Falle eine gewisse Länge erreicht haben; vorher treten molekulare Gestalten auf, die den späteren inkongruent sind und, wie die Erfahrung lehrt, relativ tiefe Schmelzpunkte bedingen. Der Schmelzpunktsabfall kann, wie beim Schritt Benzol-Toluol, schon zwischen der Stammsubstanz und dem ersten eigentlichen Reihenglied einsetzen, er kann auch, wie in der erst kürzlich von uns aufgebauten Reihe der *p*-Alkylbenzoësäuren sich erst später einstellen. Das Eigentümliche liegt nun darin, daß das Schmelzpunktsminimum bei homologen Reihen fast immer unter der Konvergenztemperatur gelegen ist, womit sich bei einsetzendem Alternieren oder beim regelmäßigen Verlauf überhaupt, die notwendig ansteigende Tendenz von selbst ergibt.

Bei Klärpunksreihen beobachtet man ein abweichendes Verhalten. Homologe Reihen kristallin-flüssiger Substanzen mit einfachen Paraffinketten sind selten; die am besten bekannte ist die der oben genannten *p*-Alkylbenzoësäuren. Hier muß angenommen werden, daß die *Pl*-Punkte bei den nicht kristallin-flüssigen ersten drei eigentlichen Reihengliedern, der *p*-Methyl-, *p*-Äthyl- und *p-n*-Propylbenzoësäure tiefer liegen als die entsprechenden Schmelzpunkte von 181° , 112° und 138° . Der *Pl*-Punkt der *n*-Butylbenzoësäure liegt bei 113° , der der Äthylbenzoësäure muß also jedenfalls tiefer, nämlich unter deren Schmelzpunkt von 112° gelegen sein. Der *Pl*-Punkt der *p-n*-Hexylbenzoësäure liegt bei 114.5° , er ist der höchste in der Gruppe der Glieder mit paarzähligen Seitenketten, woraus unmittelbar folgt, daß die *Pl*-Punktsreihe bei $n=6$ ein Maximum durchläuft.

Ähnliche Maxima findet man bei Betrachtung anderer *Pl*-Punktsreihen wieder, von denen zahlreiche Beispiele vorliegen, allerdings mit der Abwandlung, daß das erste Glied keine CH_2 -Gruppe, sondern ein Phenoläthersauerstoffatom darstellt. Für diese Betrachtung kann dieses Sauerstoffatom einer CH_2 -Gruppe indessen gleich gesetzt werden, wie unter anderem aus der Gegenüberstellung der *p*-Alkyl- und *p*-Alkoxybenzoësäuren hervorgeht. Man zählt also nur die Glieder der Kette und setzt CH_3O- gleich CH_3CH_2 . Entsprechend zählt man die Kettenatome bei Phenolestern.

Eine von D. VORLÄNDER¹⁾ aufgebaute Reihe, die der Phenetol-azo-phenolester der aliphatischen Monocarbonsäuren vom Typus



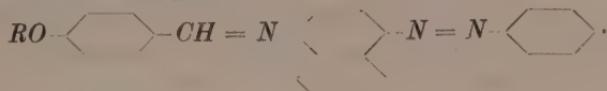
zeigt ein deutliches Maximum beim vierten oder fünften Glied; bei den von uns untersuchten Azoxyphenoläthern²⁾ stellt sich beim vierten Glied sogar zunächst ein Minimum, dann beim achten ein ganz flaches Maximum ein. So wechseln, wie aus der Abb. 1 ersichtlich, die Umstände von Fall zu Fall mit unwesentlichen Besonderheiten, kennzeichnend ist aber, daß die Abweichungen viel geringer sind als bei den Schmelzpunkten, daß insbesondere die dort so ausgeprägten Minima nicht oder nur versteckt auftreten. Der Grund dafür ist leicht einzusehen. Die Ordnung im kristallin-flüssigen *Pl*-Zustand ist jedenfalls niedriger als im festen Kristall, die Symmetrie des Einzelmoleküls spielt eine weniger entscheidende Rolle. Wenn auch der erste Schritt von der Stammsubstanz zum Methoxyderivat einen einschneidenden und noch nicht befriedigend zu deutenden Einfluß hat, so sind alle weiteren Schritte nicht mehr besonders spezifisch.

Die noch unerklärte absinkende Tendenz läßt sich aber verstehen, wenn man bedenkt, daß wegen der fehlenden Minima bei den *Pl*-Temperaturen der regelmäßige Verlauf bei vergleichsweise viel höheren Temperaturen einsetzt als bei den Schmelzpunkten; es zeigt sich nämlich, daß auch die *Pl*-Temperaturen sämtlich gegen eine Grenztemperatur von hier etwa 100° konvergieren.

Ist dies richtig, dann müssen solche Klärpunktsreihen, die bei tieferen Temperaturen beginnen, im Gegensatz zur Regel aufwärts

¹⁾ D. VORLÄNDER, Z. physik. Chem. **126** (1927) 451. ²⁾ C. WEYGAND und R. GABLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 2400. J. prakt. Chem. **155** (1940) 336.

alternieren. An Beispielen liegen sehr wenige vor, eines davon ist die von uns aufgebaute Reihe der Alkoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzole¹⁾ vom Typus:



Hier ist, wie die Abb. 1 zeigt, zweierlei bemerkenswert. Einmal alternieren die *Pl*-Punkte von vornherein mit außerordentlicher Regel-

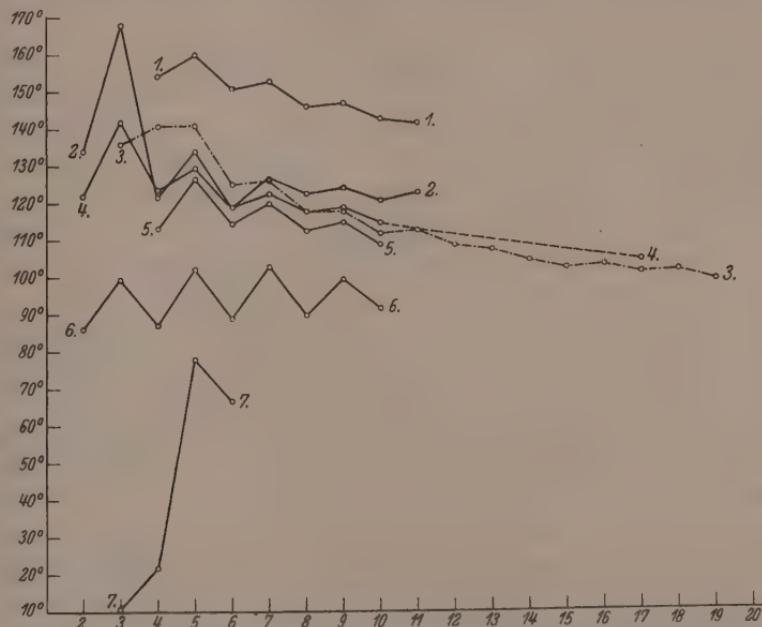


Abb. 1. *Pl*-Punkte der homologen: 1. *p-n*-Alkoxybenzoësäuren, $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. 2. *p-n*-Alkoxy-azoxybenzole, $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot R$. 3. Phenetolazo-

O

phenolester der normalen Fettsäuren, $R \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. 4. *p-n*-Alkoxybenzalphenetidine, $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. 5. *p-n*-Alkylbenzoësäuren, $R \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. 6. *p-n*-Alkoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzole. 7. *p-i*-Alkoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzole, $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_8 \cdot N : N \cdot C_6H_5$. Nicht eingesetzte Reihen: 8. Anisolazophenolester der normalen Fettsäuren, $R \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. 9. Anisol- und Phenetolazophenolester der normalen Phenylfettsäuren. 10. Anisol- und Phenetolazophenolester der normalen aliphatischen Dicarbonsäuren bei D. VORLÄNDER,

Anm. 1, S. 150.

¹⁾ R. GABLER, Diss., Leipzig 1939. S. 16.

mäßigkeit, außerdem ist die Tendenz weder ausgeprägt ab- noch ansteigend. Immerhin herrscht doch eine ansteigende Tendenz vor, wie man an den Gliedern mit gerader Kettenliederzahl am besten erkennt. Dieses Verhalten wird unmittelbar verständlich, wenn man die Lage der *Pl*-Temperaturen mit denen der vorher besprochenen vergleicht: sie liegen von vornherein in der Nähe der vermutlichen Konvergenztemperatur von etwa 100°. In ihrem *Pl*-Punktsverhalten ähnelt diese Reihe also merklich der der normalen aliphatischen Dicarbonsäuren, bei denen die Schmelzpunkte ebenfalls oszillieren, nur sind die Anfangsamplituden dort größer.

Sehr aufschlußreich ist schließlich die allerdings nur kurze, ebenfalls von uns aufgebaute Isoreihe¹⁾ vom gleichen Typus, sie beginnt mit 11° beim Isopropylderivat ungewöhnlich tief und ist bis zum Isoamyl-derivat bereits bis auf 78° gestiegen. Da das Isohexylderivat, das vorläufig letzte, wieder absinkt, könnte man von nun an ein Alternieren vermuten, indem die Isoreihe, wie im Grunde nicht anders zu erwarten, sich mit ihren *Pl*-Temperaturen der normalen immer mehr nähert.

Das gesamte *Pl*-Punktsverhalten der kristallin-flüssigen Substanzen fügt sich also vollkommen der Vorstellung ein, daß die Regelmäßigkeiten des Verlaufs in homologen Reihen, genau wie die des Schmelzpunktsverlaufs nichts anderes zum Ausdruck bringen als die einfache Tatsache, daß alle homologen Reihen mit wachsender Kettenlänge sich immer ähnlicher werden. Eine besondere Annahme für das Vorwiegen der absinkenden Tendenz wird damit entbehrlich. Nur Einzelheiten bleiben noch erklärbürftig, mit Ausnahme natürlich des Grundphänomens, daß schon sehr kurze Seitenketten einen ungemein günstigen Einfluß auf die thermische Persistenz kristallin-flüssiger Formen haben.

Was für die *Pl*-Formen abgeleitet wurde, gilt in vollem Umfang auch für die nicht alternierenden *Bz*-Formen. Die Abb. 2 zeigt, wie auch hier abwärts und aufwärts tendierende Reihen deutlich gegen eine Grenztemperatur konvergieren, die etwas oberhalb von 100° liegen muß.

Diese Erkenntnisse haben aber noch sehr bemerkenswerte Folgen. So gewinnt man eine direkte Vorstellung von den bisher unzugänglichen kristallin-flüssigen *Pl*-Formen der Paraffinkohlenwasserstoffe. Sie können, da die Konvergenztemperatur der Schmelzpunkte jeden-

¹⁾ R. GABLER, Diss., Leipzig 1939. S. 16.

falls höher ist als die der *Pl*-Punkte, nur im unterkühlten Gebiet liegen, sie sind deshalb vermutlich dauernd unzugänglich. Gelegentlich geäußerte Vermutungen, daß bei langketigen Verbindungen, wie Paraffinalkoholen, kristallin-flüssige Zustände beobachtbar seien, verlieren erheblich an Gewicht.

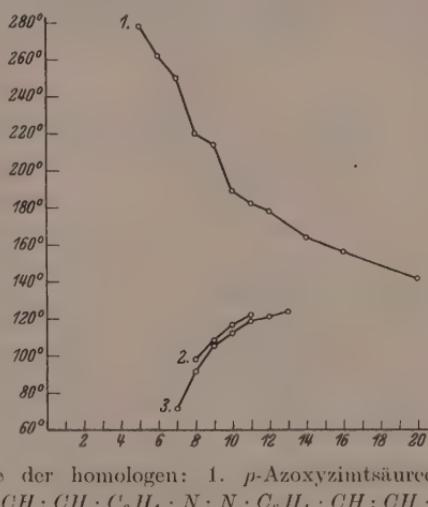


Abb. 2. *Bz*-Punkte der homologen: 1. *p*-Azoxymitsäureester der normalen Alkohole, $R \cdot OOC \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH \cdot COO \cdot R^1$). 2. *p*-*n*-Alkoxybenzoicäuren, $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH^2)$. 3. *p*-*n*-Alkoxy-azoxybenzen, $R \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot R^2$.

Die Ähnlichkeit der Konvergenztemperaturen bei Kristallen und kristallinen Flüssigkeiten läßt sicher vermuten, daß man es in den letzteren nicht mit zufälligen, etwa verknäuelten Ausbildungen der Paraffinketten zu tun hat, sondern daß diese -- zunächst im kristallin-flüssigen Bereich -- im wesentlichen ihre langgestreckte Gestalt beibehalten.

Bei den bekanntlich sehr geringen Unterschieden im Energieinhalt kristallin- und isotrop-flüssiger Formen wird man aber auch für die letzteren, zum mindesten in der Nähe der Schmelz- oder Klärpunkte, kaum mit verknäuelten Ketten rechnen dürfen.

1) D. VORLÄNDER, Z. physik. Chem. **126** (1927) 465. 2) C. WEYGAND und R. GÄBLER, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 272. 3) C. WEYGAND und R. GÄBLER, J. prakt. Chem. **155** (1940) 336.

Die photochemische durch Brom sensibilisierte Oxydation von Chloral.

Von

J. Stauff und H.-J. Schumacher.

(Eingegangen am 25. 11. 40.)

Die photochemische durch Brom sensibilisierte Oxydation von Chloral wurde bei 70° bis 90° C untersucht.

Die Reaktion ist eine Kettenreaktion, die bei 90° C, je 100 mm *Hg* Chloral, Brom und Sauerstoff und einer absorbierten Lichtmenge von $3 \cdot 3 \cdot 10^{13} \text{ hr/cm}^3 \text{ sec}$ mit einer Quantenausbeute von etwa 8 Molekülen/ $\text{h}\nu$ verläuft.

Als Reaktionsprodukte entstehen COCl_2 , CO , HCl , BrCl , H_2O und wahrscheinlich geringe Mengen CCl_3COBr . Das Wasser ist durch Oxydation des bei der Reaktion primär gebildeten HBr entstanden. Die Bruttogleichung der Reaktion besitzt daher keine einfache Form. Denkt man sich aber die Gesamtreaktion in der Hauptsache aus zwei Reaktionen zusammengesetzt, von denen die eine die Wasserbildung berücksichtigt, so kann der Reaktionsablauf befriedigend dargestellt werden.

Die Geschwindigkeit der COCl_2 -Bildung zu Reaktionsbeginn gehorcht folgendem Gesetz:

$$+\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = \sqrt{\frac{k'[\text{CCl}_3\text{CHO}]_{\text{abs}}}{k'' + k'''[\text{O}_2] + k''''[\text{Br}_2]}}$$

Nach einer Diskussion der Teilreaktionen wird ein Reaktionsschema aufgestellt, aus dem für den Reaktionsbeginn ein Geschwindigkeitsgesetz errechnet werden kann, das bei genügend hohem Sauerstoffdruck mit dem gefundenen Gesetz identisch wird.

Der Temperaturkoeffizient je 10° Temperaturerhöhung beträgt 1.30, woraus sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 6.5 kcal errechnet. Die Aktivierungsenergien einiger Teilreaktionen werden abgeschätzt.

Einleitung.

In der Reihe der Untersuchungen über photochemische Halogenreaktionen und durch Halogen sensibilisierte Oxydationen wurden die Mechanismen der photochemischen Chlorierung von Chloral durch ALEXANDER und SCHUMACHER¹⁾, der Bromierung durch KLUG und

¹⁾ W. A. ALEXANDER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 57.

SCHUMACHER¹⁾, sowie der durch Chlor sensibilisierten Oxydation durch ALEXANDER und SCHUMACHER²⁾ weitgehend aufgeklärt.

Es war nun von Interesse, die durch Brom sensibilisierte Oxydation des Chlorals ebenfalls genauer zu untersuchen und festzustellen, wie weit sie sich dem Rahmen der bereits bekannten Reaktionen einfügt und welche grundsätzlichen Unterschiede sich zu den durch Chlor sensibilisierten Reaktionen ergeben.

Die Apparatur und die verwendeten Substanzen.

Die verwendete Apparatur war im Grunde die gleiche, wie sie bereits an anderer Stelle von MÜLLER und SCHUMACHER³⁾ ausführlich beschrieben worden ist. Auch hier wurde ein Teil der Glasventile, sowie die Zuleitungen zum Manometer geheizt.

Das Reaktionsgefäß bestand aus Quarz, besaß plane Stirnwände und hatte eine Länge von 3'7 cm und einen Durchmesser von 7'7 cm. Der Inhalt betrug einschließlich der Zuleitungen 159 cm³.

Als Lichtquelle wurde eine Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus, Hanau, in „end-on“-Stellung verwendet, die mit 2'8—3'0 Å bei 136—140 Volt betrieben wurde. Durch die Schott-Filter BG 19 (2 mm), BG 17 (3 mm), BG 12 (2 mm) und BG 3 (2 mm) wurde ein weitgehend ultrarot- und ultravioletfreies Licht der Wellenlänge 4358 Å ausgesondert. Das Lichtbündel im Reaktionsgefäß war schwach konvergent.

Darstellung und Reinigung der Substanzen.

Chloral (Kahlbaum, reinst) wurde bei Atmosphärendruck (Kp. 96°5°) destilliert, dann im Hochvakuum mehrmals über Phosphorpentoxid geleitet und schließlich zwei- bis dreimal fraktioniert destilliert.

Brom wurde einige Tage über KBr unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, im Hochvakuum über Phosphorpentoxid geleitet und unter dauerndem scharfen Abpumpen zweimal fraktioniert.

Sauerstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge dargestellt, über erhitzten Palladiumasbest geleitet und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Kohlendioxyd wurde aus Magnesit (Merck, z. A.) durch Erhitzen auf 400° bis 500° im Hochvakuum dargestellt und zweimal unter scharfem Abpumpen sublimiert.

Bromwasserstoff wurde aus 67%iger Bromwasserstoffsäure durch Auftröpfen auf P₂O₅ dargestellt, mehrmals durch Überleiten über P₂O₅ getrocknet und durch mehrmalige vorsichtige Fraktionierung vom Brom befreit.

1) H. KLUG und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 67.

2) W. A. ALEXANDER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 313.

3) K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 352.

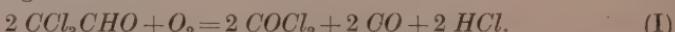
Die Ausführung der Versuche.

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit (RG.) wurden durch Verfolgen der Druckänderung durchgeführt, die beim Bestrahlen des Reaktionsgemisches mit Licht von der Wellenlänge 4358 Å entstand. Die Intensität des in das Reaktionsgefäß eintretenden Lichtes betrug $3 \cdot 24 \cdot 10^{17} h\nu/\text{min}$. Sie wurde durch Vergleich der benutzten Lichtquelle mit einer vom Bureau of Standards geeichten Kohlefadenlampe mittels Thermosäule und Spiegelgalvanometer festgestellt. Bei einigen Versuchen wurde die Lichtintensität durch ein Graugitter bekannter Extinktion geschwächt. Die Temperatur betrug, wenn nicht anders angegeben, bei allen Versuchen 90° C.

Einige Vorversuche zeigten, daß eine geringfügige Dunkelreaktion eintrat, die in 1 Stunde einen Druckanstieg von 12 mm bewirkte.

Die Versuche waren gut reproduzierbar, auch waren sie unabhängig davon, ob das Reaktionsgefäß vor jedem Versuch mehr oder weniger scharf leergepumpt wurde. Da eine Induktionsperiode ebenfalls nicht beobachtet wurde, konnte angenommen werden, daß die verwendeten Substanzen einen genügenden Reinheitsgrad besaßen.

Da die Reaktion unter Druckanstieg verläuft, sollte man, ähnlich wie bei der durch Chlor sensibilisierten Oxydation, folgende Bruttogleichung erwarten:



Doch wurde ein Gesamtdruckanstieg von 150% des Chlorals, wie er nach obiger Gleichung zu erwarten wäre, niemals beobachtet. Je nach den Versuchsbedingungen betrug er 100—145%. Dies beruht im wesentlichen auf zwei verschiedenen Ursachen. Die eine ist die, daß das Chloral Polymerisate enthält bzw. sich während der Aufbewahrung bis zu einem gewissen Grade polymerisiert. Da die Polymerisate nicht mit Brom und Sauerstoff reagieren, entspricht die Menge des reaktionsfähigen Chlorals beim Einfüllen in das Reaktionsgefäß nicht dem abgelesenen Druck.

Das verwendete Chloral enthielt etwa 10% einer trimeren Modifikation. Dies ergab sich aus folgendem Versuch. 187.0 mm Chloral wurden bei 90.0° im Reaktionsgefäß abgemessen, danach in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert und nach KOLTHOFF¹⁾ acidimetrisch bestimmt. Dabei wurde eine Menge von 228 mm gefunden. Nimmt man das Vorhandensein eines Trimeren an, so ergäbe das einen Gehalt von etwa 10% an Trimeren²⁾.

¹⁾ M. KOLTHOFF, Maßanalyse, II. Bd. S. 211ff. ²⁾ Von ALEXANDER und SCHUMACHER (loc. cit.), sowie von KLUG und SCHUMACHER (loc. cit.) wurden eben-

Durch Destillation von Chloralhydrat über P_2O_5 im Hochvakuum konnte 100% ig monomeres Chloral erhalten werden. Es wurde in den Versuchen Nr. 69 und 70 verwendet, um zu zeigen, daß ein 150% iger Druckanstieg auch dann nicht zu erreichen ist, wenn vollkommen reines Chloral vorliegt. Dieses Chloral mußte sofort nach der Herstellung verwendet werden. Nach 24 Stunden waren schon wieder 4% polymerisiert. In den Versuchen wurde daher das zu 10% polymerisierte Produkt verwendet, bei dem sich anscheinend ein Gleichgewichtszustand herausgebildet hatte.

Da auch bei Berücksichtigung des Polymerengehaltes keine 150% ige Drucksteigerung erhalten werden konnte, mußten noch andere Ursachen dafür vorhanden sein.

Zur genauen Überprüfung der Verhältnisse wurden daher die Reaktionsprodukte analysiert. Sie wurden in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle gepumpt, die abgeschmolzen und unter KJ -Lösung aufgebrochen wurde. Das Halogen wurde mit Thiosulfat titriert und die Säure nach der Wettitration des Halogens und Versetzen mit KJO_3 ebenfalls mit Thiosulfat titriert. Zur Gasanalyse wurden die schwer kondensierbaren Gase mittels einer TOEPLER-Pumpe in eine Quecksilberbürette überführt. Der Sauerstoff wurde in alkalischer $Na_2S_2O_4$ -Lösung, das Kohlenoxyd in ammoniakalischer Kupferlösung absorbiert.

Die Ergebnisse dieser Analysen zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Analysenergebnisse in mm Hg.

Versuch Nr.	31	28	52	35	29†	10	19
Chloral	100·9	101·1	101·4	100·8	103·0	100·4	26·5
Br_2	100·2	100·4	25·3	10·3	100·4	206·3	99·7
O_2	101·1	300·6	98·2	100·1	25·3	101·0	101·0
Gefunden:							
CO	82	89	133*	—	39	—	—
O_2	47	248	—	—	17	—	—
Halogen	106·1	103·7	30·5	19·3	60	209	99·5
$HHal$	83·7	82	85·3	87	40	75	20·0
$COCl_2$	83·7	82	85·3	87	40	75	20·0
Summe der Reaktionsprodukte	402·5	604·7	334·1	—	196	—	—
p_∞ ger.	416·9	623·3	344	—	271	—	—
Rest	16	18	14	13	60	25	6·5
p_∞ ber.	418·5	622·7	348·1	—	256	—	—

† Vorzeitig abgebrochen.

* Gasanalyse von Versuch 26.

falls immer geringere Enddrücke gefunden als erwartet werden sollten. Die von ihnen ausgesprochene Vermutung, daß dieses Verhalten auf dem Vorhandensein von Polymeren des Chlorals beruht, konnte auf diese Weise bestätigt werden.

In den ersten drei Reihen der Tabelle sind die Anfangsdrucke der eingefüllten Substanzen angegeben. In den nächsten Reihen stehen die nach der Reaktion durch Analyse direkt gefundenen Drucke CO , O_2 und Halogen. Die Werte von $H\text{Hal}$ und $COCl_2$ wurden aus der durch Analyse gefundenen Gesamtsäuremenge unter der Annahme ausgerechnet, daß entsprechend Reaktion (I) gleiche Mengen Halogenwasserstoffsäure und Phosgen gebildet werden. Da das Phosgen mit Wasser in 1 Molekül Kohlensäure¹⁾ und 2 Moleküle HCl hydrolysiert, müssen zwei Drittel der Gesamtsäuremenge von Phosgen und ein Drittel von der übrigen Halogenwasserstoffsäure herühren.

Die in der 9. Reihe angeführten Summen der Reaktionsprodukte weisen im Vergleich mit dem darunterstehenden, in der Apparatur gemessenen Enddruck $p_{\infty \text{ gef.}}$ noch eine beträchtliche Differenz auf. Nimmt man an, daß die Menge des gebildeten Phosgens bzw. $H\text{Hal}$ der wirklich verbrauchten Menge Chloral entspricht, so müßte die Differenz zwischen der ursprünglich vorhandenen Chlormenge (Reihe 1) und dem Phosgen ($H\text{Hal}$) den Rest des Chlorals ergeben, der nicht verbraucht worden ist. Diesen so berechneten Rest gibt die vorletzte Reihe an. Wenn man ihn noch zu der Summe der gefundenen Reaktionsprodukte addiert, erhält man die Werte für $p_{\infty \text{ ber.}}$, welche in der letzten Reihe aufgeführt sind. Sie stimmen in den Versuchen Nr. 31, 28 und 52 etwa mit den Werten für $p_{\infty \text{ gef.}}$ überein.

Da die Vermutung nahelag, daß es sich bei der Restsubstanz um noch nicht umgesetztes Chloral bzw. um Polymere handelte, wurde versucht, den Rest zu analysieren. Dazu wurden die in einer Falle kondensierten Reaktionsprodukte bei -15° einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen. Der verbleibende Rückstand wurde in 0'1 norm. $NaOH$ gelöst und nach KOLTHOFF²⁾ acidimetrisch titriert. Bei einem zweiten Versuch wurde der Rückstand in Sodalösung gelöst und nach KOLTHOFF³⁾ jodometrisch titriert, bei einem dritten wurde in alkalischer Permanganatlösung gelöst, erwärmt und das überschüssige Permanganat zurücktitriert. (Die dritte Methode beruht darauf, daß Chloral in alkalischer Lösung zu Formiat verseift wird, welches durch Permanganat titriert werden kann.) In allen drei Versuchen wurden übereinstimmend etwa 30% des ursprünglich

¹⁾ Die Kohlensäure wurde in einem qualitativen Versuch als Bariumcarbonat nachgewiesen. ²⁾ KOLTHOFF, loc. cit. ³⁾ KOLTHOFF, loc. cit., S. 483ff.

vorgegebenen Chlorals gefunden. Da aber, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, immer etwa 85% CO bzw. $COCl_2$ entstehen, muß bei der Reaktion mindestens eine gleiche Menge, also 85% Chloral verbraucht worden sein. Das bedeutet nichts anderes, als daß die Restsubstanz aus einem Trimeren des Chlorals bestehen muß, dessen Vorhandensein ja auch durch einen bereits erwähnten direkten Versuch nachgewiesen werden konnte. Der Versuch bestätigt jedoch auch die Annahme, daß das trimere Chloral nicht an der Reaktion teilnimmt.

Ist die umgesetzte Chloralmenge gleich der gefundenen $COCl_2$ - bzw. HCl -Menge, die etwa 85% des eingefüllten Chlorals beträgt, und addiert man hierzu die 10% des trimeren Chlorals, so erhält man immer erst 95%. Es besteht also noch eine Differenz von 5% gegenüber der ursprünglich vorhandenen Menge, die bereits außerhalb der Fehlergrenze liegt. Wie sich weiterhin zeigte, ist sie durch eine Wasserbildung während der Reaktion bedingt.

Wird nämlich der bei der Fraktionierung der Reaktionsprodukte bei $-15^\circ C$ verbleibende Rückstand bei Zimmertemperatur weiter fraktioniert, so erhält man als Rückstand ein weiß kristallines Material. Dieses kristallisiert in schönen monoklinen Blättchen und zeigt nach Sublimation im Hochvakuum einen Fp. von 56.8° (unkorr.). Nach Mischen mit reinem Chloralhydrat zeigte sich keinerlei Schmelzpunktserniedrigung. Da das Produkt in alkalischer Lösung Jod reduzierte und in der Wärme Permanganat entfärbte, kann es mit Sicherheit als Chloralhydrat angesehen werden.

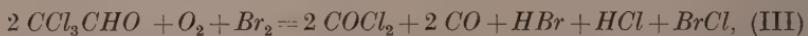
Da das verwendete Chloral vollkommen wasserfrei war, muß das Wasser im Verlauf der Reaktion durch Oxydation einer Halogenwasserstoffsäure, und zwar, wie weiter unten gezeigt werden soll, der Bromwasserstoffsäure entstanden sein. Beim Ausfrieren und Fraktionieren der Reaktionsprodukte hat sich dann aus dem trimeren Chloral und Wasser Chloralhydrat gebildet.

Wie aus der Tabelle weiter hervorgeht, ist die Menge des nach Reaktionsende vorhandenen Halogens immer größer als die Menge des vor Beginn der Reaktion vorhandenen. Auch sind die sich aus der Gesamtsäuremenge errechnenden $COCl_2$ - und $HHal$ -Mengen niemals gleich der theoretisch umgesetzten Menge Chloral.

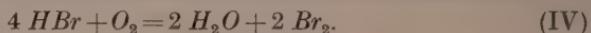
Es muß daher gefolgert werden, daß die oben angeführte Bruttoreaktion den Gesamtreaktionsablauf nicht vollständig wieder gibt. Es ist denkbar, daß das Brom in unserem Falle nicht die

Rolle eines reinen Katalysators spielt, sondern selbst auch mit in Reaktion tritt.

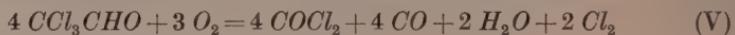
Nimmt man die folgenden Bruttogleichungen an:



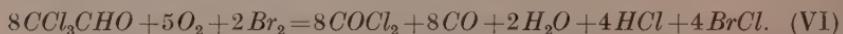
so ist an sich noch kein Unterschied zu Gleichung (I) vorhanden. soweit man sich auf den Druckanstieg und die Bilanz der Halogene beschränkt. Wird nun aber der HBr zum Unterschied von dem HCl durch die im Verlauf der Reaktion auftretenden Zwischenprodukte oxydiert, was die nachfolgend aufgeführten Versuche tatsächlich bestätigen, so ist noch folgende Reaktion zu berücksichtigen:



Eine Zusammenfassung von (II) und (IV) ergibt dann:



und von (III) und (IV)



Gleichung (V) ergibt 125 % und Gleichung (VI) 139 % Druckanstieg. Da wahrscheinlich (I), (V) und (VI) nebeneinander herlaufen, resultiert ein zwischen 125 und 150 % liegender Enddruck. Dies ist tatsächlich der Fall.

Im folgenden sind die Ergebnisse der RG.-Messungen wiedergegeben. Die Werte von $QA_{\text{ber.}}$ wurden nach einer weiter unten angegebenen und erörterten empirischen Formel berechnet.

Der Einfluß der Chloralkonzentration und der Lichtintensität.

Die Versuche Nr. 51, 47, 64, 65 und 36 zeigen den Einfluß der Chloralkonzentration auf die RG. ausgedrückt durch $\Delta p / \Delta t$. Die Geschwindigkeit ist genau der Wurzel aus der Chloralkonzentration proportional. Das ergibt sich sehr deutlich aus dem Vergleich von Versuch Nr. 51 mit Versuch Nr. 36, bei denen die Chloralkonzentration im Verhältnis 20:1 variiert wurde. Die Geschwindigkeiten verhalten sich wie $1.30 / 0.29 = 4.5$, das ist gleich $\sqrt{20} = 4.47$. Auch alle übrigen Versuche führen, wie leicht nachgeprüft werden kann, zu dem gleichen Ergebnis.

Wie aus den Versuchen Nr. 47 und 58 hervorgeht, ist die Geschwindigkeit der Druckzunahme ebenfalls der Wurzel aus der Lichtintensität proportional. Das Verhältnis der Lichtintensitäten beträgt

1:0'304, die Wurzel daraus 1'82, das Verhältnis der Geschwindigkeiten beträgt bei 100 mm Brom 1'87. Die Übereinstimmung ist somit durchaus befriedigend.

Versuch Nr. 51.

Chloral=198'8 mm; $Br_2=100\cdot1$ mm;
 $O_2=102\cdot7$ mm; $P=401\cdot6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	408'1	1'30	11'0	11'0
10	414'4	1'28		
15	420'6	1'24		
20	426'3	1'14		
30	437'8	1'15		
40	448'7	1'09		
50	459'2	1'05		
60	469'0	1'02		
∞	603'4	—		

Versuch Nr. 64.

Chloral=50'1 mm; $Br_2=100\cdot9$ mm;
 $O_2=101\cdot6$ mm; $P=252\cdot6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	255'7	0'62	5'5	5'5
10	258'7	0'60		
15	261'6	0'58		
∞	302'2	—		

Versuch Nr. 36.

Chloral=10'8 mm; $Br_2=100\cdot3$ mm;
 $O_2=101\cdot0$ mm; $P=212\cdot1$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
10	215'0	0'29	2'5	2'5
20	217'3	0'23		
30	219'1	0'18		
53	221'4	0'10		
∞	222'4	—		

Versuch Nr. 47.

Chloral=101'1 mm; $Br_2=100\cdot3$ mm;
 $O_2=99\cdot2$ mm; $P=300\cdot6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
0	300'8	—	—	—
5	305'1	0'86	7'7	7'8
10	309'0	0'78		
15	312'7	0'74		
20	316'2	0'70		
30	323'2	0'70		
40'2	329'6	0'64		
50	335'4	0'58		
60	340'6	0'52		
∞	414'9	—		

Versuch Nr. 65.

Chloral=24'6 mm; $Br_2=100\cdot3$ mm;
 $O_2=102\cdot9$ mm; $P=226\cdot9$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	229'1	0'44	3'9	3'9
10	231'1	0'40		
15	233'2	0'42		
20	235'1	0'38		

Versuch Nr. 58.

$J'_{abs.}=0'304 J_{0\ abs.}$

Chloral=100'2 mm; $Br_2=99\cdot6$ mm;
 $O_2=101\cdot6$ mm; $P=301\cdot4$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	303'7	0'46	13'5	14'3
10	305'7	0'40		
20	309'4	0'37		
30	313'1	0'37		
∞	406'3	—		

Der Einfluß des Sauerstoffes und des Broms.

Die Sauerstoff- sowie die Bromkonzentration üben nur einen geringen, und zwar einen hemmenden Einfluß auf die RG. aus, was darauf hinweist, daß die Konzentrationen dieser Stoffe als additive Glieder im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung auftreten.

Die Versuche Nr. 27, 66 und 16 zeigen den Einfluß des Sauerstoffes, bei gleichbleibender Chloral- und Bromkonzentration. Der Einfluß ist geringfügig, sofern man nicht wie bei Versuch Nr. 16 zu sehr geringen Sauerstoffdrucken übergeht. In diesem Fall scheint die Bromierung bereits wieder eine größere Rolle zu spielen, wie die der Tabelle 1 beigefügten Analysenergebnisse des verbrauchten Broms beweisen. Die Differenz zwischen dem beobachteten und berechneten Druck entsteht durch das Vorhandensein eines bromierten Produktes.

Versuch Nr. 27.

Chloral = 100·4 mm; Br_2 = 100·3 mm;
 O_2 = 200·0 mm; P = 400·7 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	404·7	0·80	7·2	7·5
10	408·6	0·78		
15	412·2	0·72		
20	515·5	0·66		
30	422·4	0·69		
40	429·0	0·66		
∞	514·1	0·60		

Versuch Nr. 66.

Chloral = 101·4 mm; Br_2 = 100·2 mm;
 O_2 = 300·4 mm; P = 502·0 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
0	502·2	—	—	—
5	506·0	0·76	6·8	6·9
10	509·6	0·72		
15	513·2	0·72		
20	516·7	0·70		

Versuch Nr. 16.

Chloral = 99·9 mm; Br_2 = 100·3 mm; O_2 = 25·0 mm; P = 225·2 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	229·7	0·90	8·0	8·1
10	234·1	0·88		
15	238·5	0·88		
20	242·4	0·78		
25	246·1	0·74		
30	250·0	0·78		
40	257·6	0·76		
∞	349·1			

Den Einfluß der Bromkonzentration zeigen die Versuche Nr. 25, 30 und 35. Hier sind zum Vergleich nicht die angegebenen Quantenausbeuten bzw. die Geschwindigkeiten der Druckzunahme heranzuziehen, sondern, da naturgemäß die verschiedenen absorbierten Lichtmengen zu berücksichtigen sind, der Ausdruck $\frac{\Delta p}{\Delta t} / \sqrt{J_{abs}}$. (vgl. Gleichung (VII)).

Versuch Nr. 25.

Chloral = 99·8 mm; Br_2 = 50·7 mm;
 O_2 = 100·3 mm; P = 250·8 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.	$\frac{\Delta p}{\Delta t} / \sqrt{J_{abs.}}$
5	255·9	1·02	10·4	10·3	0·107
10	260·4	0·90			
15	265·0	0·92			
20	269·1	0·82			
25	272·9	0·76			
30	276·5	0·72			
40	283·6	0·71			
∞	369·9				

Versuch Nr. 35. Chloral = 100·8 mm; Br_2 = 10·3 mm; O_2 = 100·1 mm; P = 211·2 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.	$\frac{\Delta p}{\Delta t} / \sqrt{J_{abs.}}$
7	216·1	0·70	25·0	24·8	0·140
10	218·3	0·72			
15	222·0	0·74			
20·5	225·8	0·70			
30	232·5	0·70			
40	239·0	0·65			
50	245·1	0·61			
∞	345·5				

Der Einfluß der Reaktionsprodukte und des Gesamtdruckes.

Die Reaktionsprodukte üben keinerlei Einfluß auf die RG. aus. In Versuch Nr. 32a sind neben den Reaktionsprodukten des Versuches Nr. 32 nur die Substanz und der verbrauchte Sauerstoff nachgefüllt worden. Die Geschwindigkeiten sind bei beiden Versuchen innerhalb der Fehlergrenze offensichtlich die gleichen.

Zur Untersuchung des Druckeinflusses wurde dem Reaktionsgemisch CO_2 zugesetzt. Der Versuch Nr. 48 zeigt, daß der Gesamtdruck ebenfalls ohne Einfluß auf die RG. ist.

Versuch Nr. 32

Chloral = 50·2 mm; Br_2 = 50·2 mm;
 O_2 = 50·5 mm; P = 150·9 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	QA gef.	QA ber.
5	154·5	0·72	7·7	7·5
10	157·8	0·66		
16	160·1	0·55		
23	163·9	0·54		
30	167·5	0·51		
40·2	172·0	0·45		
∞	206·3			

Versuch Nr. 32a.

Reaktionsprodukte = 131·3 mm;
Chloral = 51·5 mm; Br_2 = 50 mm;
 O_2 = 50·0 mm; P = 282·8 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
5	286·5	0·74
10	290·1	0·72
15	293·5	0·68
20	296·7	0·64
30	302·8	0·61
40	307·6	0·48
∞	348·1	

Versuch Nr. 48. Chloral = 95·5 mm; Br_2 = 100·7 mm;
 O_2 = 101·4 mm; CO_2 = 301·4 mm; P = 599·0 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
5	603·0	0·80
10	606·6	0·72
15	610·1	0·70
20	613·4	0·60
30	620·1	0·67
∞	704·8	

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden einige Versuche bei 70° C ausgeführt. Aus diesen Versuchen (Nr. 33 und Nr. 34) errechnet sich der Temperaturkoeffizient durch Vergleich mit den Versuchen Nr. 47 und 32. Für das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei 90° und 70° ergibt sich: $0·86/0·52 = 1·68$ bzw. $0·68/0·40 = 1·70^1)$. Als Temperaturkoeffizient erhält man hieraus $\sqrt{1·70} = 1·30$.

Daraus errechnet sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von etwa 6·5 kcal.

Versuch Nr. 34.

Chloral = 99·8 mm; Br_2 = 100·3 mm;
 O_2 = 100·2 mm; P = 300·3 mm;
 $T = 70^\circ C.$

Versuch Nr. 33.

Chloral = 50·2 mm; Br_2 = 50·4 mm;
 O_2 = 50·2 mm; P = 150·8 mm;
 $T = 70^\circ C.$

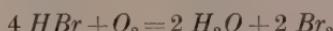
$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
10	305·5	0·52	10	154·8	0·40
20	310·3	0·48	20	158·7	0·39
30	314·4	0·41	30	162·4	0·37
40	318·5	0·41	40	166·1	0·37
60	326·6	0·40	50	169·3	0·32
∞	408·9		∞	206·4	

Der Einfluß von HBr .

Das Auftreten von Wasser im Gemisch der Reaktionsprodukte machte es erforderlich, nach einem Mechanismus zu suchen, der im Verlauf der Reaktion Wasser entstehen läßt. Da die Menge des gefundenen Halogens (vgl. Tabelle 1) immer größer war als die des ursprünglich vorhandenen Halogens, wurde vermutet, daß das überschüssige Halogen durch Oxydation der Bromwasserstoffsäure ent-

1) Der Wert für Versuch Nr. 32 wurde graphisch interpoliert.

standen ist. Dies wurde durch einen Versuch bestätigt, bei dem zu dem gewöhnlichen Gemisch Bromwasserstoff zugesetzt wurde. In Versuch Nr. 68 zeigt sich, daß zwar die RG. unverändert bleibt, der Gesamtdruckanstieg jedoch nur etwa 100 ‰ des tatsächlich vorhandenen Chlorals beträgt (wobei der Anteil an Polymeren bereits berücksichtigt ist). Da weiterhin eine Menge Br_2 (42'2 mm) entstanden ist, die fast genau der Hälfte der zugesetzten HBr -Konzentration entspricht, ist anzunehmen, daß der Bromwasserstoff im Verlauf der Reaktion quantitativ oxydiert wird. Da nach der Bruttogleichung für die Oxydation des Bromwasserstoffs



eine Druckabnahme von 25 ‰ zu erwarten ist, vermindert sich der Gesamtdruckanstieg um $\frac{1}{4}$ des oxydierten HBr . Der Druckanstieg ohne HBr -Zusatz beträgt bei den untersuchten Konzentrationsverhältnissen nach Versuch Nr. 47 (S. 161) 127 %. Die Menge des Chlorals in Versuch Nr. 68 beträgt nach Abzug des Polymerengehalts von 10 % $82'6 - 8'3 = 74'3$ mm, welche einen Druckanstieg von $74'3 \cdot 127/100 = 94'5$ mm ergeben müßten. Bei Anwesenheit von 77'3 mm HBr sind hiervon $\frac{1}{4}$ von $77'3 = 19'3$ mm abzuziehen, woraus sich ein Druckanstieg von 75'2 mm errechnet. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Enddruck von 76'4 mm in Versuch Nr. 68.

Versuch Nr. 68. Chloral = 82'3 mm; Br_2 = 100'1 mm;

O_2 = 130'6 mm; HBr = 77'3 mm; P = 390'3 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
5	394'2	0'78
10	388'0	0'76
20	405'4	0'74
∞	466'6	

Die Bildung von $BrCl$.

In Versuch Nr. 55 wurde die Änderung der Lichtabsorption während der Reaktion verfolgt. Es zeigt sich, daß die Absorption im Verlauf der Reaktion abnimmt. Dies kann nicht auf der Bildung von HBr beruhen, denn diese wird, wie Versuch Nr. 68 zeigte, vollständig oxydiert. Vielmehr muß noch ein Halogen entstehen, das das Licht weniger stark als Br_2 absorbiert. Als solches ist nur $BrCl$

neben etwas Cl_2 denkbar, da sich nach JOST¹⁾ aus Chlor und Brom sofort $BrCl$ in Gleichgewichtskonzentration bildet.

Versuch Nr. 55. Chloral = 100·1 mm; Br_2 = 25·6 mm;
 O_2 = 103·4 mm; P = 229·1 mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$J_{abs.}$ in Sktl.
0	229·1	0	56·0
10	237·7	0·86	55·0
20	246·1	0·84	53·3
∞	352·2	—	42·6

Die empirische Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Formel, nach der die Werte der Quantenausbeute ($Q A_{ber.}$) berechnet wurden, wurde aus den angegebenen Versuchen empirisch abgeleitet. Nach ihr ergibt sich die Geschwindigkeit der Druckzunahme bei 90° C zu

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \sqrt{\frac{k' [CCl_3 CHO] \cdot J_{abs.}}{k'' + k''' [O_2] + k'''' [Br_2]}}. \quad (VII)$$

Hierin ist $k' = 0·0082$, $k'' = 0·25$, $k''' = 0·0008$, $k'''' = 0·0067$. Die Konzentrationen der einzelnen Stoffe sind hierbei in Millimeter Hg und $J_{abs.}$ in Prozent von J_0 ²⁾ zu nehmen. Ein Vergleich, der nach dieser Formel berechneten und der gefundenen Quantenausbeuten ist, wie aus den Versuchen Nr. 51, 47, 64, 65, 36, 58, 27, 66, 16, 25, 30, 35 und 32 hervorgeht, durchweg zufriedenstellend.

Um die Gültigkeit der Formel zu überprüfen, wurden noch die Versuche Nr. 41, 53 und 38 ausgeführt. Bei den Versuchen Nr. 41 und 53 ist die Übereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Quantenausbeute gut, eine größere Abweichung (15%) zeigt sich nur bei Versuch Nr. 38.

Für 70° besitzen die Konstanten folgende Werte $k' = 0·0019$; $k'' = 0·25$; $k''' \approx 0·0008$, $k'''' = 0·0036$.

Daraus errechnen sich folgende scheinbaren Aktivierungsenergien: $q' = 19$ kcal, $q'' = q''' \approx 0$ und $q'''' = 6·5$ kcal.

1) W. Jost, Z. physik. Chem. **153** (1939) 143. 2) Die Werte für $J_{abs.}$ wurden, da der Extinktionskoeffizient des Broms stark druckabhängig ist, experimentell bestimmt.

Versuch Nr. 41.

Chloral = 10·1 mm; Br_2 = 10·3 mm;
 O_2 = 99·9 mm; P = 120·3 mm.

ΣAt	P	$\frac{\Delta p}{At}$	QA gef.	QA ber.
10	122·5	0·22	7·8	7·8
20	124·6	0·21		
30	126·6	0·18		
40	128·2	0·16		
50	129·8	0·16		
∞	132·7			

Versuch Nr. 53..

Chloral = 25·9 mm; Br_2 = 25·5 mm;
 O_2 = 25·6 mm; P = 77·0 mm.

ΣAt	P	$\frac{\Delta p}{At}$	QA gef.	QA ber.
5·1	79·5	0·49	7·7	7·8
10·0	81·9	0·49		
20·0	86·0	0·41		
30	89·6	0·36		
∞	103·0			

Versuch Nr. 38.

Chloral = 100·8 min; Br_2 = 25·7 mm; O_2 = 25·0 mm; P = 151·5 mm.

ΣAt	P	$\frac{\Delta p}{At}$	QA gef.	QA ber.
5·2	155·0	0·87	13·7	16·0
10·2	159·2	0·84		
15·0	163·4	0·87		
20·0	167·3	0·78		
30	174·2	0·69		

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die bereits zu Anfang erwähnten Analysenergebnisse, wie auch die weiteren Versuchsergebnisse bestätigen die Vermutung, daß der Reaktionsablauf sich nicht durch eine einheitliche Bruttoreaktion darstellen läßt. Zwar ist anzunehmen, daß die Reaktion zum weitaus größten Teil nach der Bruttogleichung (I) verläuft, doch muß ein Teil des Chlorals auch nach der Gleichung (V) bzw. (VI) reagieren. Insbesondere folgt dies aus dem Vorhandensein von Wasser in den Reaktionsprodukten, dem auch nach Berücksichtigung der Chloralpolymeren geringeren als 150%igen Druckanstieg nach Reaktionsende, dem Auftreten von überschüssigem Halogen und der Oxydation zugesetzter Bromwasserstoffsäure (vgl. Versuch Nr. 68).

Beim Vergleich der gefundenen Enddrücke untereinander stellte sich heraus, daß diese um so höher sind, je größer die Quantenausbeute der Reaktion ist. Dies geht aus der Tabelle 2 hervor, in der in Spalte 7 die gefundenen Enddrücke in Prozent des in Spalte 2 angeführten Chlorals angegeben sind.

Dieses Verhalten könnte formal so gedeutet werden, daß bei geringen Quantenausbeuten die Reaktion nach Gleichung (I) ver-

Tabelle 2.

Vers. Nr.	$[CCl_3CHO]_{\text{corr.}}$ in mm	QA	$2A[Hal_2]$ in mm	$2A[Hal_2] \cdot 100$ $[CCl_3CHO]$	$p_\infty \text{ ber.}$ in %	$p_\infty \text{ gef.}$ $[CCl_3CHO]$	$p_\infty \text{ ber.}$ $[CCl_3CHO]$	$p_\infty \text{ gef.}$ in %	$- p_\infty \text{ gef.}$ in %
18	45	5·5	6·2	13·7	145	120	—	25	
31	90	7·7	12·2	13·6	146	127	—	19	
21	23·2	7·7	3·4	13·6	147	128	—	19	
20	89	10·4	12·1	13·9	146	134	—	12	
52	90	14·7	11·0	12·2	147	138	—	9	
35	90	25·0	12·0	13·3	147	149	—	2	

läuft, während bei größerer Quantenausbeute ein Reaktionsablauf nach Gleichung (V) bevorzugt auftritt.

Da nun nach Gleichung (V) eine der Hälfte der umgesetzten Chloralmenge entsprechende Menge Halogen gebildet werden muß, kann aus der Differenz der anfänglich vorhandenen und der nach Reaktionsende vorhandenen Halogenmenge der Anteil des Chlorals berechnet werden, der nach Gleichung (V) reagiert hat. Es gilt demnach:

$$A[Hal_2] = [Hal_2]_{\text{Ende}} - [Hal_2]_{\text{Anfang}} = \frac{1}{2} x_2,$$

worin x_2 der Anteil in Prozenten des Chlorals ist, der entsprechend Gleichung (V) reagiert hat. Ist nun x_1 der Anteil, der entsprechend Gleichung (I) reagiert, so gilt die Beziehung

$$\frac{x_1}{[CCl_3CHO]} + \frac{x_2}{[CCl_3CHO]} = 100.$$

Weiterhin ist, da nach Gleichung (I) 150% und nach Gleichung (V) 125% Enddruck zu erwarten sind, der resultierende Enddruck:

$$p_\infty = 150 x_1 + 125 x_2.$$

In der Tabelle 2, Spalte 6. sind einige nach diesen Gleichungen berechneten Enddrücke aufgeführt. Die so berechneten Enddrücke gingen überraschenderweise nicht der Quantenausbeute symmetrisch. Dies wird verständlich durch die Spalte 5. in der das Verhältnis von $2Hal - x_2$ zu der Chloralkonzentration angegeben ist. Die weitgehende Konstanz dieses Ausdrucks bei den verschiedenartigsten Versuchsbedingungen bedeutet nichts anderes, als daß immer der gleiche Anteil, und zwar etwa ein Siebentel, des umgesetzten Chlorals nach Gleichung (V) zu reagieren scheint.

In Spalte 8 sind die Differenzen zwischen den gefundenen und auf diese Weise berechneten Enddrücken angeführt. Man ersieht

daraus, daß diese mit zunehmender Quantenausbeute immer geringer werden¹⁾.

Dieses Verhalten beruht darauf, daß die Abbruchreaktion der Reaktionskette in bezug auf die Chloralkonzentration keine Drucksteigerung ergibt. Ist nun die Kettenlänge groß, so ist auch der Kettenabbruch zu vernachlässigen, da praktisch alles Chloral nach den Bruttoreaktionen (I) und (V) verbraucht wird. Bei geringer werdender Kettenlänge macht sich jedoch die Abbruchreaktion immer mehr bemerkbar, so daß schließlich beachtenswerte Differenzen zwischen dem beobachteten und dem theoretisch zu erwartenden Enddruck auftreten.

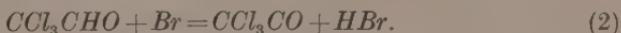
Wenn die Sauerstoffkonzentration geringer wird, tritt neben den angegebenen Reaktionen noch eine Bromierung des Chlorals auf, wie deutlich aus der Analyse des vorzeitig abgebrochenen Versuches Nr. 29 hervorgeht. Bei ausreichendem Sauerstoffüberschuß ist die Bromierung jedoch zu vernachlässigen. Das folgt auch aus dem geringen Einfluß, den die Sauerstoffkonzentration auf die RG. ausübt, wie es in der empirischen Formel für die RG. zum Ausdruck kommt.

Die Zusammenhänge treten am deutlichsten zutage, wenn die Teilreaktionen aufgestellt werden, die zu einem vollständigen Reaktionsschema führen.

Da die Reaktion eine photochemische Kettenreaktion ist, besteht die Startreaktion in Übereinstimmung mit allen gleichartigen Reaktionen in der Absorption eines Lichtquants durch ein Brommolekül und der Bildung von Bromatomen nach



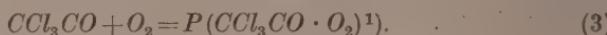
Genau wie bei der Photobromierung des Chlorals nach KLUG und SCHUMACHER²⁾ muß nun ein Bromatom mit dem H-Atom des Chloralmoleküls reagieren:



Da Sauerstoff stark hemmend auf die Bromierung wirkt und gleichzeitig eine sensibilisierte Oxydation auftritt, müssen die CCl_3CO -Radikale schneller mit dem Sauerstoff als mit dem Halogen reagieren.

¹⁾ Das Auftreten einer Differenz mit umgekehrten Vorzeichen (Tabelle 2, letzte Zeile) ist nur auf eine Ungenauigkeit der Messung zurückzuführen. Möglicherweise muß aber auch noch Bruttogleichung (VI) berücksichtigt werden, die 139% Druckanstieg ergibt. Dadurch würden die Werte für p_α ber. etwas größer und die Differenzen p_α ber. - p_α gef. etwas kleiner, was jedoch grundsätzlich an den Ergebnissen nichts ändert. ²⁾ KLUG und SCHUMACHER, loc. cit.

Man wird deshalb auch wie bei der durch Chlor sensibilisierten Oxydation (im folgenden kurz „Chlor“-Oxydation genannt) annehmen können, daß nach Gleichung (3) ein Peroxyd unbekannter Struktur entsteht.



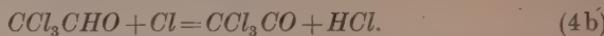
Dieses Peroxyd müßte auf die gleiche Weise wie bei der „Chlor“-Oxydation unter Bildung eines neuen Kettenträgers unimolekular zerfallen.



Bis hierher besteht somit kein Unterschied zwischen der „Chlor“- und der „Brom“-Oxydation. Doch könnte man zunächst noch erwarten, daß auch in unserem Falle das ClO mit einem Chloralmolekül reagiert, und gemäß Gleichung (4a) ein Chloratom als Kettenträger bildet.



Das Chloratom würde dann entsprechend der Gleichung (2) mit einem weiteren Chloralmolekül reagieren:



Das Auftreten dieser Reaktionen ist jedoch wenig wahrscheinlich, da nach FRANKE und SCHUMACHER²⁾ zwischen ClO und Br_2 eine Reaktion auftritt, die praktisch keine Aktivierungsenergie benötigt, also sehr schnell abläuft. Demnach ist mit Bestimmtheit die folgende Reaktion zu erwarten:



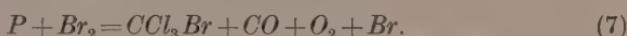
Für das BrO lassen sich wieder zwei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten mit einem Chloralmolekül angeben. Einerseits könnte die Reaktion auftreten, die der Reaktion mit ClO gemäß Gleichung (4a) entspricht, andererseits ist es auch denkbar, daß die Reaktion auf irgendeine Weise so abläuft, daß kein neuer Kettenträger gebildet wird. Ein solches Verhalten des BrO im Gegensatz zu ClO wurde von FRANKE und SCHUMACHER bei der durch Brom sensibilisierten Oxydation des Trichlorbrommethans beobachtet. Den ersten Fall könnte man durch Gleichung (6), den zweiten rein schematisch durch Gleichung (6a) formulieren.



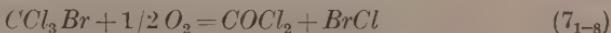
¹⁾ Das Peroxyd wird im folgenden wegen seiner unbekannten Struktur stets mit P bezeichnet. ²⁾ FRANKE und SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 297.

Es sind jetzt außer dem Kettenabbruch noch die Reaktionen aufzufinden, die die Bromhemmung und die Wasserbildung erklären.

Die Bromhemmung kann nur dadurch zustande kommen, daß das Brom mit dem Peroxyd eine Reaktion eingeht. Aus der Form der gefundenen Geschwindigkeitsgleichung muß außerdem gefolgert werden, daß bei dieser Reaktion ein Bromatom entsteht. Dies ist leicht einzusehen, wenn man das unten angegebene Reaktionsschema durchrechnet. Außerdem muß die Reaktion, da keine anderen Reaktionsprodukte gefunden werden, die gleiche Art der Reaktionsprodukte liefern, wie es die Bruttogleichung (I) verlangt. Unter verschiedenen denkbaren Reaktionen erfüllt nur die folgende Reaktion (7) die gestellten Bedingungen.



Bei dieser Formulierung ist das CCl_3Br nicht als Endprodukt der Reaktion anzusehen, denn man muß berücksichtigen, daß diese Substanz bei den herrschenden Bedingungen entsprechend dem Mechanismus von FRANKE und SCHUMACHER sofort weiter oxydiert wird. Grundsätzlich müssen sich daher an die Bildung von CCl_3Br alle Reaktionen der „Brom“-Oxydation des CCl_3Br anschließen. Sie sollen hier nicht weiter aufgeführt werden, sondern allein durch die Bruttogleichung



dargestellt werden, wobei die Indices 1 bis 8 der Ziffer (7) besagen sollen, daß sich diese Reaktion aus acht Teilreaktionen zusammensetzt.

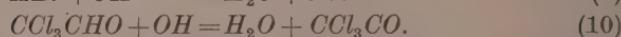
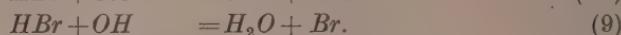
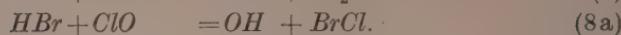
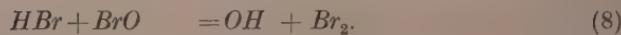
Man überzeugt sich nun leicht, daß die Reaktionen (1), (2), (3), (4), (7) und (7₁₋₈) die folgende Bruttogleichung ergeben:



Diese Gleichung ist, wie auch verlangt werden muß, abgesehen von der hierbei keine Rolle spielenden $BrCl$ -Bildung, identisch mit Gleichung (I)¹.

Was nun die Wasserbildung anbetrifft, die ja ebenfalls nur bei der „Brom“-Oxydation auftritt, so kommt dafür nur eine Oxydation des in Reaktion (2) gebildeten Bromwasserstoffes in Frage. Es sind folgende Reaktionen denkbar:

¹) Bei der „Chlor“-Oxydation des Chlorals nach ALEXANDER und SCHUMACHER ist möglicherweise ebenfalls eine geringe Chlorhemmung vorhanden, doch ist sie so gering, daß sie innerhalb der Meßgenauigkeit liegt.



Da bei diesen Reaktionen letzten Endes immer ein Kettenträger entsteht, ist es verständlich, daß zugesetztes *HBr* keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ausübt.

Der Grund, weshalb die Wasserbildung nur bei der „Brom“-Oxydation auftritt, ist darin zu suchen, daß die Reaktionen (8) und (8a) mit *HBr* exotherm, die entsprechenden mit *HCl* jedoch endotherm sind. Da die Dissoziationsenergie des *ClO* etwa 50 kcal beträgt, kann man die Dissoziationsenergie des *BrO* zu etwa 53 kcal abschätzen. Unter Benutzung der bekannten Dissoziationsenergien für *HBr*, *HCl* und *OH* ergibt sich, daß bei Reaktion (8) etwa 6 kcal, bei Reaktion (8a) etwa 9 kcal frei werden. Ersetzt man in Reaktion (8) den *HBr* durch *HCl* und das *BrO* durch *ClO*, so würden bei dieser Reaktion etwa 5 kcal verbraucht werden.

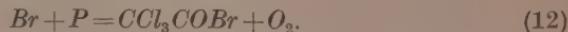
Da sich nun im Verlauf der Reaktion eine beträchtliche Menge *BrCl* gebildet hat, welches nach den Angaben von JOST¹⁾ bei 90° nur zu etwa 20% dissoziiert ist, außerdem die Absorption des Bromchlorids nicht ohne weiteres vernachlässigt werden kann, muß bei Anwesenheit von *BrCl* noch die folgende Reaktion berücksichtigt werden:



Damit wären alle Reaktionsmöglichkeiten erschöpft, und es muß lediglich eine geeignete Reaktion für den Kettenabbruch gefunden werden.

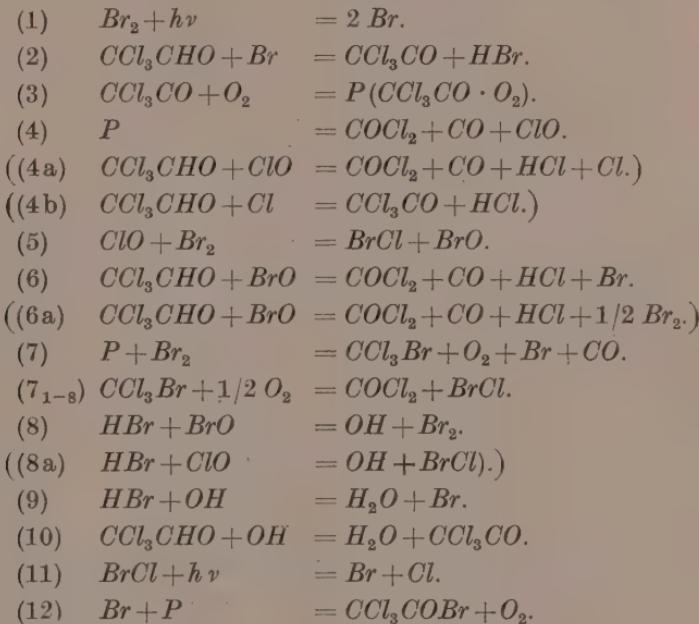
Aus der Form der empirischen Geschwindigkeitsgleichung geht hervor, daß der Kettenabbruch durch bimolekulare Reaktion zweier Radikale erfolgt. Das eine der Radikale muß, da die Chloralkonzentration mit der Potenz 1/2 in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, aus dem Chloral entstanden sein.

Als Reaktionsprodukte dürfen nur, wie aus der Größe des Enddruckes bei verschiedener Reaktionskettenlänge (vgl. oben) gefolgert werden muß, solche Substanzen entstehen, die bei Aufstellung der Bruttogleichung keine Drucksteigerung ergeben. Es kommt daher nur die nachstehende Gleichung in Betracht:



¹⁾ W. Jost, loc. cit.

Faßt man nun alle aufgezählten Gleichungen zusammen, so ergibt sich folgendes Schema.



Wenn man sich auf den Beginn der Reaktion beschränkt, so kann man eine Reihe von Teilreaktionen vernachlässigen. Dies gilt vor allem für die Reaktionen (7₁₋₈), (8), (8a), (9), (10) und (11), denn die Konzentration von CCl_3Br , HBr und $BrCl$ ist zu Anfang außerordentlich gering.

Für die Geschwindigkeit des Druckanstieges ist die $COCl_2$ - oder die CO -Bildung maßgebend, die entsprechend Gleichung (4) und (6) vonstatten geht. Gleichung (7), die an und für sich ebenfalls einen Druckanstieg ergibt, braucht nicht berücksichtigt zu werden, da nur ein mäßiger Teil des Chlorals auf diese Weise reagiert. Ferner macht sich der nach Gleichung (7) reagierende Anteil noch deswegen wenig bemerkbar, weil er einen Druckanstieg von 100% des Chlorals bedingt, während der der anderen Reaktionen 150% beträgt, der Unterschied also nicht groß ist. Somit kann in erster Näherung für den Beginn der Reaktion gesetzt werden:

$$+\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_4 P + k_6 [BrO][CCl_3CHO].$$

Berechnet man das Schema ohne die Gleichungen ((4a), (4b) und (6a)), also mit den Gleichungen (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) und (12) durch, so ergibt sich, daß

$$k_4 P = k_6 [BrO] [CCl_3 CHO]$$

ist und somit

$$+ \frac{d[COCl_2]}{dt} = 2 k_4 P$$

zu setzen ist. Die endgültige Ausrechnung ergibt

$$+ \frac{d[COCl_2]}{dt} = 2 k_4 \left(-\frac{J_{abs.}}{2(k_4 + k_7 [Br_2])} \pm \sqrt{\left(\frac{J_{abs.}}{2(k_4 + k_7 [Br_2])} \right)^2 + \frac{k_2 J_{abs.} [CCl_3 CHO]}{k_4 k_{12} + k_7 k_{12} [Br_2]}} \right).$$

Da jedoch $\left(\frac{J_{abs.}}{2(k_4 + k_7 [Br_2])} \right)^2$ sicherlich als additives Glied neben dem anderen unter der Wurzel stehenden Glied zu vernachlässigen ist, erhält man schließlich:

$$+ \frac{d[COCl_2]}{dt} = \sqrt{\frac{4 k_2 k_4 J_{abs.} [CCl_3 CHO]}{k_{12} + \frac{k_7 k_{12}}{k_4} [Br_2]}}. \quad (\text{VIII})$$

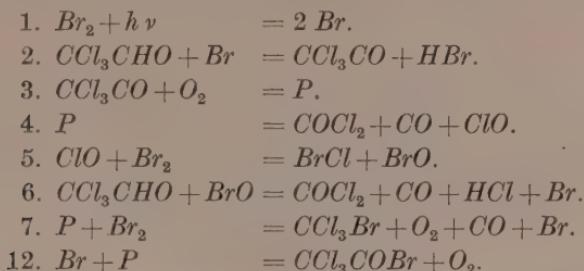
Beschränkt man sich auf die Reaktionen mit einem ungefähr gleich großen Sauerstoffüberschuß, so kann das Glied $k''' [O_2]$ der empirischen Gleichung als konstant angesehen werden. In diesem Falle wird die Gleichung (VIII) mit der experimentell gefundenen Gleichung (VII) identisch und es wäre zu setzen

$$k' = 2 k_2 k_4; \quad k'' + k''' = k_{12}; \quad k'''' = k_7 k_{12} / k_4.$$

Berücksichtigt man die Gleichungen (4a) und 4b) des Schemas, die an und für sich nicht von vornherein auszuschließen waren, so findet man ein Geschwindigkeitsgesetz, das in keiner Weise mit dem experimentell gefundenen übereinstimmt. Das beweist, daß entsprechend der Beobachtung von FRANKE und SCHUMACHER die Reaktion (5) mit so großer Geschwindigkeit verläuft, daß Reaktion (4a) nur in sehr geringem Maße auftreten kann.

Bei Berücksichtigung der Gleichung (6a) ergibt sich ebenfalls keine Übereinstimmung mit dem gefundenen Geschwindigkeitsgesetz. Bei der Reaktion von *BrO* mit Chloral muß demnach, im Gegensatz zu der Reaktion von *BrO* mit Trichlorbrommethan, ein neuer Kettenträger in Gestalt eines Bromatoms entstehen.

Das Reaktionsschema, mit dem man den Beginn der Reaktion in befriedigender Weise darstellen kann, lautet demnach:



Für den weiteren Reaktionsverlauf war wegen der dabei auftretenden Komplikationen eine quantitative Erfassung des Geschehens nicht möglich, doch konnten die gefundenen Ergebnisse zum mindesten qualitativ gedeutet werden.

Die Aktivierungsenergie der Reaktion (4) läßt sich abschätzen, wenn man für die Reaktion (2) eine Aktivierungsenergie $q_2 = 8 \pm 3$ kcal annimmt. Dies ist etwa die Aktivierungsenergie, die ganz allgemein bei der Abtrennung eines *H*-Atoms aus einem organischen Molekül durch Bromatome benötigt wird. Entsprechend Gleichung (VIII) ist die bereits angegebene scheinbare Aktivierungsenergie: $q' = q_2 + q_4$. Mit dem gefundenen Zahlenwert für q' von 19 kcal ist $q_4 = 11 \pm 3$ kcal.

Die Aktivierungsenergien der Reaktion (7) und (12) lassen sich nicht angeben, da hierbei der Einfluß des Gliedes $k'''[O_2]$, über welches die hier entwickelte Theorie keine Aussagen macht, nicht vernachlässigt werden darf.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet, besonders da sie dem einen von uns die Durchführung der Untersuchung durch die Gewährung eines Stipendiums ermöglichte.

Frankfurt a. M., November 1940.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die **Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 124: Cyclohexan und Oxalylchlorid.

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK.

(Eingegangen am 8. 12. '40.)

Es werden für Cyclohexan und Oxalylchlorid die RAMAN-Spektren mit großer Dispersion aufgenommen sowie die Polarisationsverhältnisse gemessen. In der Diskussion der Ergebnisse wird gegen die Schlußfolgerung von LANGSETH und BOK, daß C_6H_{12} ein ebener Sechsring (Symm.Gr. D_{6h}) sei, Stellung genommen und betont, daß die Polarisationsverhältnisse im RAMAN-Spektrum nur mit der nicht ebenen Sessel- oder Treppenform (Symm.Gr. D_{3d}) vereinbar seien. Aus dem Spektrum des Oxalylchlorids wird geschlossen, daß es möglicherweise zu einer nicht ebenen Molekülfom, viel wahrscheinlicher aber zu einem Gemisch von Rotationsisomeren gehört, zu deren Bestimmung die derzeit vorliegenden Beobachtungen keine Handhabe bieten.

Seit der letzten im hiesigen Institut¹⁾ durchgeföhrten experimentellen Behandlung des Cyclohexanspektrums und der eingehenden Diskussion der Ergebnisse (Schluß auf die starre „Sesselform“ mit der Symmetrie $D_{3d} \equiv S_{6u}$) ist eine Anzahl von Arbeiten erschienen, in denen man teils bestrebt war, die experimentellen Grundlagen zu verbessern²⁾, teils in der Verwertung der Ergebnisse zu anderen Folgerungen kam³⁾. So glauben LANGSETH und BOK, die sich — ohne die früheren Arbeiten, insbesondere jene über die Polarisationsverhältnisse im RAMAN-Spektrum von C_6H_{12} , zu berücksichtigen — auf ihre eigenen an C_6H_{12} , C_6D_{12} , $C_6H_{11}D$ gewonnen Ergebnisse und auf Polarisationsaussagen stützen, die sie nur aus Breite bzw. Unschärfe der RAMAN-Linien abschätzen, aus den Spektren die ebene und damit ziemlich stark gespannte Form (Symm. Gruppe D_{6h}) für Cyclohexan ableiten zu können. Unter diesen Umständen hielten wir es für nützlich, noch einmal selbst erstens das RAMAN-Spektrum mit großer Dispersion aufzunehmen und zweitens die heiklen Polarisationsmessungen auch an unserer Apparatur zu wiederholen.

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 382. Im Text mit I bezeichnet. ²⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. 3 (1936) 52. K. MATSUNO und K. HAN, Bull. chem. Soc. Japan 11 (1936) 321. A. LANGSETH und B. BOK, J. chem. Physics 8 (1940) 403. ³⁾ A. LANGSETH und B. BOK, J. chem. Physics 8 (1940) 403.

Ferner berichten wir über Aufnahmen mit großer Dispersion an Oxalylchlorid sowie über die Bestimmung der zugehörigen Polarisationsverhältnisse. Versuche, die wir in der Hoffnung unternommen haben, dadurch die Grundlagen zu eindeutigen Rückschlüssen auf die Form des Oxalylchlorides, für das anscheinend weder Ultrarotspektrum noch Dipolmoment bestimmt wurden, zu gewinnen.

A. Cyclohexan. C_6H_{12} .

Tabelle 1. Polarisations- und Intensitätsverhältnisse für Cyclohexan.

$\Delta\nu$	J subj. geschätzt		Mittel		Pl. 545; $t = 78^\circ$		Pl. 548; $t = 100^\circ$	
	i_π	i_σ	$\bar{\varrho}$	\bar{J}	ϱ	J	ϱ	J
377 (1)	2	0	p	8	p	—	(0.44)	(8)
425 (2)	2	1	0.81	12	0.92	13	0.71	10
801 (8)	8	$1\frac{1}{2}$ —1	0.09	103	0.10	86	0.08	120
1028 (5)	6	5	0.79	59	0.82	57	0.77	62
1156 (1)	4—5	$1\frac{1}{2}$	0.39	21	0.41	20	0.36	22
1266 (6)	6	5	0.78	50	0.82	50	0.75	50
1345 (1)	2—3	1—2	0.73	14	0.73	15	0.73	14
1442 (5)	6	5	0.79	48	0.82	48	0.76	48*
2853 (12)	8	1	0.18	145	0.21	132	0.15	158
2936 (5)	8	2—3	0.31	159	0.35	154	0.29	164

In Tabelle 1 sind die aus zwei Aufnahmen (Apparatur von REITZ¹⁾) abgeleiteten Werte für $\varrho = i(\sigma)/i(\pi)$ und $J = i(\sigma) + i(\pi)$ (letztere angeglichen an der mit * bezeichneten Stelle $\Delta\nu = 1442$) sowie die daraus gewonnenen Mittel $\bar{\varrho}$ und \bar{J} zusammengestellt; in der zweiten Spalte sind die am π - und σ -Spektrum subjektiv geschätzten Intensitäten angegeben, die einerseits eine nützliche qualitative Kontrolle der quantitativen Rechnung, andererseits manchmal eine ϱ -Schätzung ermöglichen, wenn die Messung aus irgendeinem Grunde versagt. Zu den Angaben der Tabelle sei ergänzend bemerkt, daß die Linie 377 zweifelsfrei als nicht depolarisiert anzusehen ist; dies erhellt sowohl mit Sicherheit aus der subjektiven Betrachtung der Schwärzungen in den π - und σ -Spektren, als aus der subjektiven Betrachtung der Photometerkurven, als aus der allerdings etwas gestörten (runde Klammer!) Messung auf Pl. 548: Die Linie ist im π -Spektrum von etwa mittlerer Intensität, im σ -Spektrum dagegen nur mehr eben noch erkennbar.

Die RAMAN-Aufnahmen mit großer Dispersion (Zeiß-Spektrograph „für Physiker“, FÖRSTERLINGScher Dreiprismensatz, längst-

¹⁾ A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) 33 (1936) 368; 38 (1937) 275.

brennweitige Kammer; $33'3 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $42'1 \text{ cm}^{-1}$ je Millimeter bei $Hg\lambda=4078$ bzw. $Hg\lambda=4358 \text{ \AA}$) wurden mit gefiltertem sowie mit ungefiltertem Erregerlicht durchgeführt. Das aus den $n=84$ gemessenen Streulinien abgeleitete RAMAN-Spektrum ist der Haupt- sache nach in Tabelle 2 in der Spalte K. W. eingetragen und dem in Abhandlung I aus den Angaben von sechs Autoren gemittelten Spektrum (1. Spalte) sowie den von ANANTHAKRISHNAN (Spalte A), MATSUNO und HAN (Spalte M. H.), LANGSETH und BOK (Spalte L. B.) mitgeteilten Spektren gegenübergestellt. In den vier letzten Spalten sind Ergebnisse der Polarisationsmessungen von HEIDENREICH¹⁾ (Spalte H., Zirkularpolarisation: r = richtig, v = verkehrt zirkular polarisiert, u = unpolarisiert²⁾, CABANNES und ROUSSET³⁾ (Spalte C. R.), TRUMPY⁴⁾ (Spalte Tr.) und aus Tabelle 1 (Spalte K. W.) angeführt; diese Ergebnisse stimmen bis auf die zwei fraglichen Fälle treffend die Linie Nr. 8 und 25 recht gut miteinander überein. Die ϱ -„Schätzungen“ von LANGSETH und BOK wurden nicht verwendet, weil die Art ihrer Ermittlung unverlässlich ist.

Zur Tabelle 2 ist noch folgendes zu ergänzen: 1. Von M. H. wird eine Frequenz $Hge-202$ angegeben; wir fanden eine in dieser Gegend gelegene Linie nur von Hgk angeregt und deuten sie daher (vgl. weiter unten) als $k-1965$. 2. Von M. H. und L. B. wird $Hge-765$ angegeben; wir fanden sie wieder nur von Hgk angeregt und deuten sie $k-2537$ (Linie Nr. 14); auch M. H. haben hier sowie im nächsten Fall diese Deutung in Betracht gezogen. 3. Die von M. H. als $Hge-784$ gedeutete Linie finden wir nur von Hgk erregt; daher die Zuordnung (Linie 15) $k-2553$. 4. Die von M. H. zusätzlich angegebene Linie $e-833$ finden wir gleicherweise nur von Hgk angeregt, daher ist die zweite von M. H. ins Auge gefaßte Deutung $k-2600$ (Linie Nr. 16) vorzuziehen. 5. Die bei M. H. angeführten Linien 1405 (0) (k, e) und 1485 ($1/2$) (k, e) waren in unseren stark exponierten (!) Spektren nicht zu finden. 6. Dafür fanden wir außer den in Tabelle 2 angegebenen Linien bei Aufnahme ohne Filter und nur von Hgk angeregt die folgenden, meist recht schwachen Linien: 1831 ($1/2$), 1965 ($1/2$), 2003 (0), 2035 (00),

¹⁾ F. HEIDENREICH, Z. Physik **97** (1935) 277. ²⁾ Bekanntlich entspricht dem Befund „ r “ ein „Umkehrfaktor“ $P < 1$ und ein Depolarisationsfaktor ϱ_n zwischen Null und $0'50$; dem Befund „ v “ entspricht $6 \equiv P > 1$ und $0'50 < \varrho_n < 0'84$; dem Befund „ u “ entspricht $P = 1$, $\varrho_n = 0'50$. ³⁾ J. CABANNES und A. ROUSSET, Ann. Chim. Physique **19** (1933) 229. ⁴⁾ B. TRUMPY, Konigl. Norske Vidensk. Selk. Forh. 1934, Nr. 9.

Tabelle 2. RAMAN-Spektrum von Cyclohexan.

	I	A.	M. H.	L. B.	K. W.	H. ρ_x	C. R. ρ	T. R. ρ	K. W. ρ
1	377 (1)	384 ($\frac{1}{2}$)	382 (3)	384 (1)	385 (3) ($f, \pm e$)	r	○	p	p
2	425 (2)	426 (1)	425 (4)	427 (2)	426 (5) ($k, \pm e$)	v	○	○	0.81
3	—	—	762 ($\frac{1}{2}$)	762 (0)	vgl. Nr. 14	—	—	—	—
4	801 (8)	802 (10)	802 (10)	802 (10)	803 (15) ($k, i, g, f, \pm e$)	r	0.06	0.08	0.09
5	1028 (5)	1029 (6)	1026 (8)	1029 (5)	1028 (12) (k, i, g, f, e)	v	0.70	0.83	0.79
6	1156 (1)	1156 (3)	1154 (4)	1158 (3)	1155 (8) (k, f, e)	r	○	○	0.39
7	1266 (6)	1265 (5)	1264 (8)	1267 (5)	1263 (12) (k, i, f, e)	v	0.70	0.81	0.78
8	1345 (1)	1348 (1)	1342 (3)	1342 (2)	1343 (3b) (k, e)	r? u?	p	○	0.73
9	—	—	1425 ($\frac{1}{2}$)	1437 ($\frac{1}{2}$)	1420 ($\frac{1}{2}$) (k, e)	○	○	○	○
10	1442 (5)	1442 (5 b)	1444 (10)	1445 (5)	1440 (10) (k, i, f, e)	v	d p	0.84	0.79
11	—	—	1465 ($\frac{1}{2}$)	1466 ($\frac{1}{2}$)	1461 (1) (k, e)	○	○	○	○
12	—	2253 (0)	2347 ($\frac{1}{2}$)	—	2348 (00) (k)	○	○	○	○
13	—	2467 (0)	2463 ($\frac{1}{2}$)	—	2469 (2?) (k) ($g - 803$)	○	○	○	○
14	—	—	2534 ($\frac{1}{2}$)	—	2537 (00) (k)	○	○	○	○
15	—	—	2551 (1)	—	2553 (00) (k)	○	○	○	○
16	—	2605 (0)	2600 ($\frac{1}{2}$)	—	2607 (0b) (k, q)	○	○	○	○
17	2628 (0)	2630 (1)	2628 (2)	2630 (1)	2632 (3) (q, k, e)	○	○	○	○
18	2660 (2)	2662 (2)	2663 (5)	2665 (2)	2666 (5) (o, k, e)	r	○	○	○
19	2695 (1)	2698 (1)	2697 (3)	2702 (1)	2698 (2) (p, o, k, e)	r	○	○	○
20	2853 (12)	2853 (10 b)	2850 (10)	2854 (10)	2852 (15 b) (q, p, o, k, i, f, e)	r	0.10	0.15	0.18
21	—	2870 (1)	—	—	2871 (4) (k, i)	○	○	○	○
22	2886 (2)	2888 (2)	2885 (3)	2888 (2)	2888 (6) (p, k, i)	○	d p	○	○
23	—	2898 (2)	—	2897 (2)	—	○	○	○	○
24	—	—	—	2908 (1)	2905 (6) (o, k)	○	○	○	○
25	2921 (5)	2922 (8)	2920 (8)	2924 (8)	2923 (9) (q, p, o, k, i, e)	u? v?	d p	○	○
26	2936 (5)	2937 (8)	2935 (8)	2935 (8)	2938 (12) (q, p, o, k, i, e)	r	p	0.30	0.31

2052 ($\frac{1}{2}$) könnte g -386 sein, jedoch ist f -384 bereits (00!), 2209 (00), 2243 (00), 2371 (00). Ferner eine ebenfalls nur im ungefiltert angeregten Spektrum auftretende Linie 21404, die wir aber nur als e -1537 (00) auslegen können.

Für die weitere Diskussion erinnern wir zunächst an die wesentlichen Aussagen der Abhandlung I: Da erstens die Linienzahl im Frequenzgebiet unter 1500 beim Übergang von C_6H_{12} nach $C_6H_{11} \cdot X$ im Durchschnitt von etwa 10 auf 18 zunimmt (ein Anzeichen für das Aktivwerden verbotener oder für die Aufspaltung von in C_6H_{12} entarteten Schwingungen bei Erniedrigung der Symmetrie), und da zweitens in C_6H_{12} polarisierte RAMAN-Linien vorkommen, die ultrarot inaktiv sind (insbesondere Linie Nr. 4, $\Delta\nu = 802$), so kommen von den möglichen Formen des Cyclohexans, d. i. ebener Ring (D_{6h}), starre Sesselform (D_{3d}), unstarre Wannenform (C_{2v}), unstarre „Zwischenform“ (vgl. I, D_2), nur die beiden ersten in Frage; nur sie weisen sowohl verbotene bzw. entartete Schwingungen als auch solche, die p und ia sind, auf.

Laut Tabelle 3 in I unterscheiden sich diese beiden Formen in bezug auf die im RAMAN-Effekt aktiven Schwingungen in der folgenden Art:

D_{6h}	Kette	CH-Frequ.	D_{3d}	Kette	CH-Frequenzen
A_{1g}	p, ia	ω_4		δ_1, ν_1	$\delta_1, \delta_2, \nu_1, \nu_2$
E_g^-	dp, ia			δ_2, ν_2	
E_g^+	dp, ia	$\omega_{1,2}, \omega_{7,8}$		ν_1, δ'_1, ν'_1	$\nu_1, \nu_2, \delta'_1, \delta'_2, \nu'_1, \nu'_2$

Im Frequenzgebiet unter 1500 cm^{-1} besteht also nur ein Unterschied in bezug auf die Zahl der zu erwartenden polarisierten Linien; das ebene Cyclohexan sollte nur zwei aufweisen, nämlich ω_4 und δ_1 , die gewellte Form jedoch vier, nämlich Γ_1 , ω_4 , δ_1 , δ_2 . (Bezüglich der ungefähren zugehörigen Schwingungsformen vgl. man Abb. 1 in I.) Was die Kettenschwingungen anbelangt, so ergab die für den ebenen Ring durchgeführte Überschlagsrechnung (wenn $\omega_4 = 801$ und die Deformationskonstante $D = F/10$ gesetzt wird) die folgenden Anhaltspunkte über die Frequenzverteilung:

$\omega_{1,2} = 520$; $\omega_4 = 801$; $\omega_3 = 870$; $\omega_{5,6} = 1020$; $\omega_{7,8} = 1340$; $\omega_9 = 1380$. Was die Eigenschwingungen der Methylengruppen anbelangt, so sind sie nach der von WAGNER¹⁾ durchgeführten Analyse der Methylen-

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 69.

derivate $X \cdot CH_2 \cdot X$ für $X = CH_2$ ungefähr in den folgenden Frequenzgebieten zu erwarten:

$$\delta_2 \sim 800; \gamma_2 \sim 1300; \gamma_1 \sim 1400; \delta_1 \sim 1450.$$

Laut Tabelle 2 treten im Frequenzgebiet unter 1500 sicher drei polarisierte Linien (Nr. 1, 4, 6), wahrscheinlich vier (Nr. 8) auf. Im Gegensatz zur „Schätzung“ von L. B. ist die Linie 1 polarisiert und nicht depolarisiert; wegen ihrer niederen Frequenz muß sie zu einer Kettenschwingung gehören, was sich nur mit den Auswahlregeln von D_{3d} vereinbaren läßt.

In Übereinstimmung mit dem in einer zweiten, gesättigte Sechs-Ringe behandelnden Arbeit¹⁾ eingenommenen Standpunkt ordnen wir die Frequenzen der Tabelle 2 in folgender Art den erlaubten Grundschwingungen des Systems D_{3d} zu: $\Gamma_1 = 382 (2, p)$; $\omega_{1,2} = 426 (5, dp)$; $\omega_4 = 802 (15, p)$; $\delta'_2(CH)$ oder $\gamma_2(CH) = 1028 (12, dp)$; $\delta_2(CH) = 1156 (8, p)$; $\omega_{7,8} = 1265 (12, dp)$; $\delta_1(CH) = 1344 (3b, p?)$; $\gamma_1(CH) = 1425 (1/2)$; $\delta'_1(CH) = 1443 (10, dp)$.

Eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Zuordnung erblicken wir darin, daß erstens die CH -Frequenzen in den Spektren des mono-substituierten Cyclohexans $C_6H_{11} \cdot X$ ($X = OH, NH_2, CH_3, Cl, Br, J$, vgl. I) sich im wesentlichen als lagenkonstant erweisen, und daß zweitens beim spektralen Übergang vom alicyclischen Cyclohexan zu den heterocyclischen Sechsringen Piperidin und Pentamethylenoxyd zugleich mit der Symmetrierniedrigung eine Aufspaltung von $\omega_{1,2}$ und $\omega_{7,8}$ eintritt, während Γ_1 und ω_4 einfach bleiben (vgl. II).

Was die schwachen Linien mit Frequenzen größer als 1450 anbelangt, so lassen sich die meisten als Kombinationstöne bzw. als $\nu(CH)$ -Frequenzen verstehen: $1463 (1) \sim 426 + 1028$; $1534 (00) \sim 1156 + 382$; $1831 (1/2) \sim 802 + 1028$; $1965 (1/2) \sim 802 + 1154$; $2035 (00) \sim 2 \cdot 1028$; $2052 (1/2) \sim 802 + 1265$; $2243 (00) \sim 802 + 1443$; $2371 (00) \sim 1028 + 1344$; $2466 (1/2) \sim 1028 + 1443$; $2536 (0) \sim 2 \cdot 1265$; $2552 (0) \sim 2937 - 382$; $2604 (0) \sim 1265 + 1344$; $2698 (2) \sim 1265 + 1443$; $2888 (6) \sim 2 \cdot 1443$. Es verbleiben somit die Linien: 2003 (0), 2209 (00) sowie Nr. 12, 17, 18, 20, 21, 23, 24, 25, 26. Davon werden Nr. 20, 22, 25, 26 vermutlich den durch Resonanzeffekte gestörten Frequenzen der vier $\nu(CH)$ -Grundschwingungen zuzuordnen sein. Die Erklärung der übrigen steht noch aus.

¹⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 29.
Im Text zitiert als II.

Die aus dem Schwingungsspektrum gezogene Folgerung „Cyclohexan ist nicht eben und daher spannungsfrei“ steht bekanntlich in Übereinstimmung mit dem Elektronenbeugungsbefund und mit einer Reihe von anderen Erfahrungen, die beim Vergleich der physikalischen Eigenschaften gespannter und ungespannter Ringe gewonnen wurden. Wir erinnern¹⁾ an den Gang der Zahlen für die Verbrennungswärme je CH_2 -Gruppe, für die Inkremente des Parachors und der Molrefraktion, für die Dissoziationskonstante K_1 der trans-1,2-Dicarbonsäure, für die ultravioletten Absorptionsfrequenzen gewisser Teilbanden esocyclischer Ketone²⁾, für die $C:O$ -Frequenz³⁾ in den gleichen Ketonen, für die CO -Frequenz³⁾ in den Polymethylen-carbonsäure-Derivaten $C_nH_{2n-1} \cdot CO \cdot X$ mit $X=OR$ und $X=Cl$, für die $C:N$ -Frequenz⁴⁾ in den zugehörigen Nitrilen. Über alle diese Erfahrungen, die in ihrer Gesamtheit doch ein recht gewichtiges Wort zugunsten der Ungespanntheit des gesättigten Sechsringes sprechen, haben sich LANGSETH und BOE ebenso hinweggesetzt wie über die bereits vorliegenden ϱ -Messungen, die sie durch eigene, auf ganz unzulänglicher Grundlage beruhende Schätzung ersetzt.

B. Oxalylchlorid. $Cl \cdot CO \cdot CO \cdot Cl$.

Tabelle 3.

Polarisations- und Intensitätsverhältnisse für Oxalylchlorid.

$\Delta\nu$	J subj. geschätzt		Mittel		Pl. 542; $t = 36$		Pl. 543; $t = 24$	
	i_π	i_σ	$\bar{\varrho}$	J	ϱ	J	ϱ	J
189 (5)	3 sb	2—3 sb	0·84	28	0·86	28	0·81	27
260 (4)	4—5 sb	2 sb	0·41	39	0·42	40	0·39	37
276 (4)								
346 (1)	0	—	$p?$	○	○	○	○	○
367 (1)								
450 (4)	4 sb	2 sb	0·44	0·41	0·47	40	0·40	41
471 (4)	3							
488 (4)								
512 (6)	4—5	00	p		p		p	
533 (3 b)	3	00	p		p		p	
620 (12)	8	1—2	0·14	78	0·14	76	0·13	79
1078 (4 b)	2—3	0	0·40	12	0·42	12	0·37	12
1778 (10)	7	5	0·66	40	0·64	40*	0·67	40

¹⁾ Vgl. z. B. A. WASSERMANN, S. 791 ff. in FREUDENBERGS Stereochemie (1932).²⁾ G. FÖRSTER, R. SKRABAL und J. WAGNER, Z. Elektrochem. 43 (1937) 290.³⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, Z. Elektrochem. 43 (1937) 282.Mh. Chem. 70 (1937) 377. ⁴⁾ A. W. REITZ und R. SKRABAL, Mh. Chem. 70

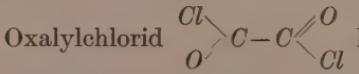
(1937) 398.

In der ebenso wie Tabelle 1 angeordneten Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Polarisationsversuche an Oxalylchlorid zusammengestellt; die etwas zu geringe lineare Dispersion unserer Polarisationsapparatur (180 cm^{-1} je Millimeter bei Hge) macht sich bei den stellenweise eng benachbarten RAMAN-Linien ungünstig bemerkbar. Nur die niedrigste Frequenz wurde als depolarisiert befunden; alle andern Linien bzw. Liniengruppen sind polarisiert.

Die mit großer Dispersion gewonnenen Ergebnisse (A) sind im folgenden den seinerzeit¹⁾ mit Normaldispersion (B) und den später von THATTE und JOGLEKAR²⁾ (C) erhaltenen gegenübergestellt. Dazu ist zu bemerken, daß die mit * gekennzeichneten Frequenzen in B damals zwar gemessen, aber nicht zugeordnet wurden. Die Substanz absorbiert im violetten, so daß Hgk fast gar nicht anregt.

A. 189 (5) ($\pm e$) ; 260 (4) ($\pm e$); 277 (4 sb) ($\pm e$) ; 346 (1) ($\pm e$); 367 (1) ($\pm e$);	
B. 188 (7) ($\pm e, c$); 260 (6) ($\pm e$); 274 (7 b) ($\pm e, c, + a$);	351 (1) ($\pm e, c$);
C. 187 (1) ; — ; 271 (2) ;	345 (1) ;
A. 396 (2) ($\pm e$) ; 450 (4 sb) ($\pm e, c$); 471 (4) (f, e); 488 (4) (e); 512 (6) ($\pm e$);	
B. — ; 453 (6 b) ($\pm e, c$) ;	502 (5) ($\pm e, c$);
C. — ; 458 (4 b) ;	— ;
A. 533 (3 b) ($\pm e$); 620 (12 b) ($k, i, f, \pm e$); 672 (0); 704 (1/2) (e); 818 (0, Bd) (e);	
B. 528 (3) (e, c) ; 616 (12 b) ($k, f, \pm e, c$); — ; 699 (0) (e)*; 811 (00) (e)* ;	
C. 526 (2) ; 617 (6) ; — ; — ; — ; — ;	
A. 1079 (4 b) (k, f, e) ; 1411 (00) (e); 1780 (10) (g, f, e).	
B. 1077 (4 b) ($k, g, f, \pm e$); 1412 (0) (e)*; 1772 (8 b) (f, e).	
C. 1076 (1 d) ; — ; 1776 (2).	

Bezüglich der Aufnahme A sei hinzugefügt, daß die Aufspaltung von 351 in 346 und 367 sowie die von 453 in 450 und 471 weniger sicher ist, da es sich um diffuse und breite Linien handelt.

Oxalylchlorid  kann entweder eben sein und die trans-Form (C_{2h}) oder cis-Form (C_{2v}) besitzen, oder es kann eine der $CO \cdot Cl$ -Gruppen aus der Ebene herausgedreht sein, so daß nur eine zur $C-C$ -Richtung senkrechte C_2 -Achse als Symmetrieelement über-

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 976. ²⁾ V. N. THATTE und M. S. JOGLEKAR, Philos. Mag. **23** (1937) 1067.

bleibt. Die Verteilung der Schwingungsformen in diesen drei Fällen ist die folgende:

Verteilung	eben, trans, C_{2h}	eben, cis, C_{2v}	nicht eben C_s
$2\Delta, \omega(C \cdot Cl), \omega(C \cdot C), \omega(C:O)$	$A_g \ p, ia$	$A_1 \ p, a$	
2Γ	$A_u \ v, a$	$A_2 \ dp, ia$	$\} \ A \ p, a$
1Γ	$B_g \ dp, ia$	$B_2 \ dp, a$	
$2\Delta, \omega(C \cdot Cl), \quad \omega(C:O)$	$B_u \ v, a$	$B_1 \ dp, a$	$\} \ B \ dp, a$

Unter Δ und Γ sind im ebenen Fall Deformationsschwingungen in der Molekülebene bzw. senkrecht zu ihr verstanden; $\omega(C \cdot Cl)$, $\omega(C \cdot C)$, $\omega(C:O)$ sind jene Valenzschwingungen, die vorwiegend die $C \cdot Cl$ -, $C \cdot C$ -, $C:O$ -Bindung beanspruchen. Ein ebenes Valenzkraftsystem von der Form $O:CH \cdot HC:O$ würde nach BURKARDS¹⁾ Modellrechnung bei einer Winkelung von $\angle(O \cdot C \cdot C) = 125^\circ$ und mit den Federkräften $f(C \cdot C) = 4.45$, $f(C:O) = 10$, $d = 0.4 \cdot 10^5$ Dyn/cm sowie mit den Massen $m(O) = 16$, $m(CH) = 13$ die folgenden Frequenzwerte der ebenen Kettenschwingungen aufweisen:

	B_u	A_g	A_g	B_u
trans:	$\Delta = 310(v)$	$\Delta = 430(p)$	$\omega(C \cdot C) = 1015(p)$	$\omega(C:O) = 1540(v)$
cis:	$\Delta = 220(p)$	$\Delta = 580(dp)$	$\omega(C \cdot C) = 940(p)$	$\omega(C:O) = 1570(dp)$
	A_1	B_2	A_1	B_2
		B_g		
trans:		$\omega(C:O) = 1660(p)$		
cis:		$\omega(C:O) = 1645(p)$		
		A_1		

Vergleicht man die in den Symmetrieverlegungen und in obiger Näherungsrechnung ausgesprochene Erwartung mit dem experimentellen Befund, so ergibt sich:

1. Bestenfalls, nämlich im System C_2 und C_{2v} , könnten alle Schwingungen RAMAN-aktiv sein und daher 12 beobachtbare Frequenzen liefern; gefunden wurden aber 16 bis 18. Überdies sind darunter nach Tabelle 3 mindestens 7, wahrscheinlich 10 polarisierte Linien. Wenn daher die beobachteten Frequenzen alle zu Grundtönen gehören, kommt man mit nur einer Molekülförn zur Erklärung des Spektrums nicht aus.

2. Leider ist die Frage, wieviel der beobachteten Linien auf Ober- und Kombinationstöne bzw. auf Resonanzeffekte zwischen

¹⁾ O. BURKARD, Proc. Indian Acad. 8 (1938) 365.

diesen und Grundtönen zurückzuführen sind, kaum mit Sicherheit zu beantworten. Man kann aber versuchen, wieviel Linien man bestensfalls auf diese Art erklären kann. Es könnten 376 (1) und 396 (2) zu nur einer Linie um 378 gehören, die wegen Resonanz mit $2 \cdot 189 = 378$ aufgespalten ist. Die (fragliche) Doppellinie 450 (4b), 471 (4), deren ϱ -Werte einzeln nicht bestimmt werden konnten, könnte ihre komplexe Struktur der Einwirkung der Kombinationstöne 189 (5) + 260 (4) bzw. 189 (5) + 276 (4) verdanken. Die breite Linie 533 (3b) könnte als Kombinationston 260 (4) + 276 (4) oder als die Überlagerung der nicht getrennten Obertöne $2 \cdot 260$ und $2 \cdot 276$ gedeutet werden. Weiter kann man zwanglos erklären: $672 (0) \approx 189 (5) + 488 (4)$; $704 (1/2) \approx 189 (5) + 512 (6)$; $818 (0, \text{Bd}) \approx 189 (5) + 620 (12)$. Auf diese Art würde sich das beobachtete Spektrum auf die folgenden Grundtöne reduzieren:

189 (5)	<u>260 (4), 277 (4 sb)</u>	346 (1)	378 (1)	<u>460 (4 sb), 488 (2)</u>	512 (6)	620 (12 b),
dp	<u>0'41</u>	$p?$?	<u>0'44</u>	p	<u>0'14</u>
1079 (4 b)	1411 (00)	1780 (10).				
0'40	?	0'66				

Dies wären 12 Frequenzen, von denen 6 bis 8 sicher polarisiert sind; wahrscheinlich ist aber auch 533 (3b, p) ein Grundton, da die Linie für einen Oberton wohl zu stark ist.

3. Sieht man obige Reduktion als gerechtfertigt an, dann kann man neuerlich versuchen, aus dem Spektrum auf die Struktur zurückzuschließen. Die trans-Form allein oder die cis-Form allein reichen nicht hin; jede gestattet nur 5 polarisierte Linien. Die nicht ebene Form C_2 liefert 12 Linien, darunter 7 polarisierte; dies kommt dem Befund schon ziemlich nahe, doch dürften nach obigem wahrscheinlich 13 Linien, darunter 7 bis 9 polarisierte vorhanden sein. Überdies besteht sowohl für C_2 als für C_{2v} die Schwierigkeit, daß die antisymmetrische CO-Frequenz, die laut Rechnung um 100 bis 150 cm^{-1} tiefer liegen sollte als die symmetrische und daher im Gebiet um 1640 zu erwarten wäre, dort nicht gefunden wurde.

4. Am wahrscheinlichsten ist es, daß das Molekül in zwei Formen vorliegt. Ob diese beiden Formen aber die ebenen sind oder je eine ebene und eine nicht ebene, läßt sich derzeit nicht entscheiden. Das Dipolmoment muß jedenfalls von Null verschieden sein, da die trans-

Form allein keinesfalls zur Deutung des Spektrums ausreicht. Würden Absorptionsmessungen den sicheren Beweis erbringen, daß auch nur eine einzige polarisierte RAMAN-Linie ultrarot inaktiv ist, dann wüßte man wenigstens, daß in dem Gemisch von Rotationsisomeren auch die trans-Form vorkommt.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeit sowie für ein Forschungs-Stipendium (H. W.) zu danken.

Graz, 219. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut
der Technischen Hochschule.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 125: Chlortrifluormethan.

Von

L. Kahovec und J. Wagner.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 19. 12. 40.)

Es wird das RAMAN-Spektrum von verflüssigtem $Cl \cdot CF_3$ aufgenommen und der Polarisationszustand der Linien, da die direkte Messung desselben nicht möglich war, auf indirektem Wege durch Ausführung des spektralen Überganges $CF_4 \rightarrow CCl_4$ bestimmt.

Gasförmiges Chlortrifluormethan wurde uns von der Erzeugerfirma in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt, damit durch Bestimmung des Schwingungsspektrums die notwendigen Unterlagen zur Berechnung der calorischen Daten (spezifische Wärmen, Entropie usw.) geschaffen werden. Es war daher wesentlich, nicht nur die Frequenzen, sondern auch den Entartungsgrad der Normalschwingungen zu bestimmen, da ein System XZY_3 mit der Symmetrie C_{3v} , drei einfache und drei zweifach entartete Schwingungen ausführt, welch letztere bei der calorischen Rechnung anderes Gewicht erhalten.

Der Versuch, die entarteten Schwingungen durch Messung des Polarisationszustandes der RAMAN-Linien kenntlich zu machen, mißlang, da unsere Polarisationsapparatur nicht für tiefe Temperaturen eingerichtet ist und unser kräftigstes RAMAN-Rohr den Druck des bei Zimmertemperatur verflüssigten Gases nicht aushiel und explodierte. Wir mußten auf die direkte ϱ -Bestimmung verzichten und sie durch eine indirekte Methode (vgl. weiter unten) ersetzen.

Zur Aufnahme des RAMAN-Spektrums des bei tiefer Temperatur (-90°) verflüssigten Gases verwendeten wir folgende Apparatur: Als Spektrograph diente der STEINHEILSche Universalapparat GH Nr. 5380, der dem Institut von der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt wurde. In der lichtstarken Anordnung mit drei Glasprismen und kurzer ($f=195$ mm) Kamera-Brennweite (Lichtstärke etwa 1:3) erhält man eine Lineardispersion, die zwischen Hgi ($\lambda 4078$) und Hgg ($\lambda 4339$) durchschnittlich $158 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$, zwischen Hgg ($\lambda 4339$) und Hgd ($\lambda 4916$) $214 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ beträgt. Die aufzunehmende Substanz befindet sich in einem vertikal stehenden RAMAN-Rohr mit ebenem

Boden, das mittels eines Schliffes im Hals eines eigens angefertigten Dewar-Gefäßes so befestigt und zentriert ist, daß der Boden des Rohres den inneren Boden des Doppelmantel-Gefäßes fast berührt. Das Dewar-Gefäß ist bis auf zwei gegenüberliegende vertikale Schlitze (Eintritt des Erregerlichtes) und einem Kreisfleck am Boden (Austritt des Streulichtes) außen versilbert und besitzt nahe dem Boden eine seitliche Zu-, nahe dem oberen Rand eine Ableitung. Mit Hilfe dieser Ansatzrohre wird flüssige Luft, die im Vorratsgefäß durch einen eingesenkten Heizdraht zum Verdampfen gebracht wird, in Dampfform dem Dewar-Gefäß zugeführt, umspült das zu kühlende RAMAN-Rohr und entweicht nach außen. Die im Heizdraht fließende Stromstärke reguliert dessen Temperatur, dadurch die Verdampfungs- und Strömungsgeschwindigkeit und dadurch die Temperatur der Substanz, die stetig bis etwa -120° variiert oder zwischen 0° und -120° konstant gehalten werden kann (Messung mit Thermoelement). Die Beleuchtung erfolgt mit vertikal brennender *Hg*-Lampe, deren Licht ein Wärmeschutzglas und ein für ultravioletts undurchlässiges Glasfilter von Schott passiert, durch einen lichtstarken Zeißschen asphärischen Kondensor gesammelt und gegebenenfalls nach Durchsetzen passender Filter auf die Substanz konzentriert wird. Das nach unten gehende Streulicht verläßt das Dewar-Gefäß durch die oben erwähnte kreisrunde Aussparung in der Versilberung und wird über ein totalreflektierendes Prisma in den Spektrographen geführt. Ein durchexponiertes CCl_4 -Spektrum wird in etwa 25 Minuten erhalten.

Es wurden drei Aufnahmen gemacht; zwei mit Filter (Expositionszeit 70 und 120 Minuten), eine ohne Filter (60 Minuten). Die Substanz streut überraschend schlecht. Das gemessene Streuspektrum ist in der Tabelle angegeben; die subjektiv geschätzten relativen Intensitäten J_1 , J_2 , J_3 beziehen sich der Reihe nach auf die Aufnahmen o. F., m. F., m. F. Die Mittelwerte für die Frequenzen des RAMAN-Spektrums einschließlich der noch zu begründenden Angaben für den Polarisationszustand der Linien sind somit:

$$\begin{aligned} 356 \text{ (4, } dp\text{); } 478 \text{ (8, } p\text{); } 560 \text{ (2, } dp\text{); } 784 \text{ (8, } p\text{); } 1092 \text{ (0 d, } p\text{);} \\ 1205 \text{ (0 d, } dp\text{).} \end{aligned}$$

Zur Ermittlung der Entartung bzw. des Depolarisationsgrades wird der spektrale Übergang $CF_4 \rightarrow ClCF_3 \rightarrow Cl_2CF_2 \rightarrow Cl_3CF \rightarrow Cl_4C$ durchgeführt (Abb. 1; vgl. dazu KOHLRAUSCH-WAGNER¹⁾). Leider

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und J. WAGNER, Z. physikal. Chem. (B) 45 (1939) 93.

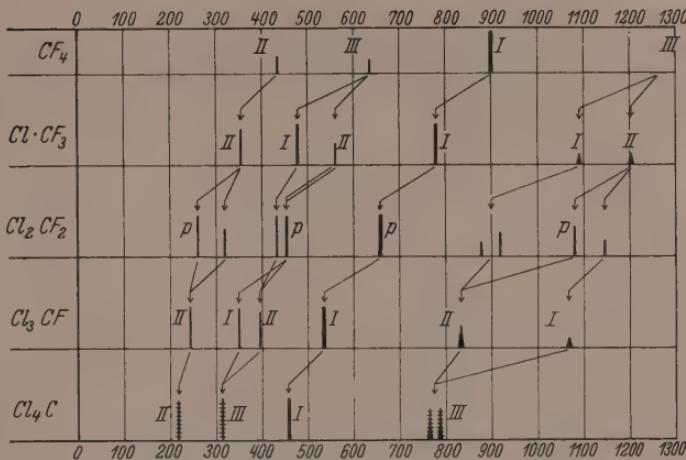
Tabelle 1. Streuspektrum von $ClCF_3$.

ν	J_1	J_2	J_3	Zuordnung	ν	J_1	J_2	J_3	Zuordnung
24347	1/2	—	—	$k - 358$	22585	4	1	3	$e - 353$
24226	3	—	—	$k - 479$	22518	0	—	—	$f - 477$
24144	1	—	—	$k - 561 (Hg)$	22461	7	3	8	$e - 477$
24034	00	—	—	$i - 482$	22378	2	0	2	$e - 560$
23921	4	—	—	$k - 784$	22156	7	3	8	$e - 782$
23721	0	—	—	$i - 785$	21851	0d	00d	0d	$e - 1087$
23608	00d	—	—	$k - 1097$	21734	0d	00d	0d	$e - 1204$
23500	00d	—	—	$k - 1205$					•••

sind die Spektren der unmittelbaren Nachbarn von $ClCF_3$, nämlich die von CF_4 (YOST, LASETTRE und GROSS¹) und Cl_2CF_2 (BRADLEY²) nicht so eindeutig in bezug auf experimentelle Grundlage und Zuordnung, als man es für die vorliegenden Zwecke wünschen möchte; doch beeinträchtigt dies die Sicherheit der gezogenen Schlüsse nicht wesentlich. In CF_4 fehlt die höchste Frequenz; aus Analogiegründen erwarten sie die Verfasser bei etwa 1200 cm^{-1} , während sie nach unseren Überlegungen vermutlich etwas höher, etwa bei 1270 cm^{-1} liegen dürfte. In Cl_2CF_2 wurden zwar neun Frequenzen beobachtet, jedoch mit einer der Erwartung nicht entsprechenden Verteilung; schon BRADLEY hat hierauf verwiesen und nimmt an, daß eine Linie in der Gegend um 450 unbeobachtet blieb, während das Doublett 877 (1) und 919 (2) als zu einer einzigen durch Resonanz mit $455 + 433 = 888$ (bezüglich der Gleichrassigkeit vgl. weiter unten) aufgespaltenen Linie gehörig anzusehen sei. Wir stimmen mit dieser Ansicht BRADLEYS überein und führen das Fehlen einer Linie im tiefen Frequenzbereich auf zufällige Entartung zurück. Polarisationsmessungen liegen nur für CCl_4 vor; doch ist auch das Spektrum³ von Cl_3CF soweit geklärt, daß die Einteilung in polarisierte und depolarisierte Linien — zugehörig zu einfachen und entarteten Schwingungen — als gesichert angesehen werden kann (vgl. KOHLRAUSCH-WAGNER, loc. cit.; Abb. 3, spektraler Übergang in den Systemen $Cl_3C \cdot X$).

Aus dem spektralen Übergang ist zu ersehen, daß die Zuordnung der — von links nach rechts gezählt — ersten, vierten, fünften und sechsten Linie in $ClCF_3$ eindeutig ist, wenn man darauf achtet, daß

¹) DON M. YOST, E. LASETTRE und S. T. GROSS, J. chem. Physics **4** (1936) 325. ²) C. A. BRADLEY, Physic. Rev. **40** (1932) 908. ³) G. GLOCKLER und G. R. LEADER, J. chem. Physics **7** (1939) 278.

Abb. 1. Der spektrale Übergang $CF_4 \rightarrow CCl_4$ im Molekül.

die Übergangslinien eine der Massenzunahme und Federkraftabnahme entsprechende hinreichende Neigung von rechts nach links aufweisen müssen. Nur bei der zweiten und dritten Linie könnte, ohne gegen diese Forderung zu sehr zu verstößen, eine Vertauschung der Zuordnung vorgenommen werden. Doch widersprächen dem einerseits das beobachtete Intensitätsverhältnis, andererseits die Modellrechnung. Der eine von uns (WAGNER¹⁾) hat solche Rechnungen durchgeführt, aus denen man die Erwartung für den ähnlichen spektralen Übergang $CM_4 \rightarrow CCl_4$ entnehmen kann; darin hat allerdings M nur die Masse 15 statt wie bei CF_4 die Masse 19 und außerdem wurden alle Federkräfte gleich groß angesetzt, während im Molekül $f(CF)/f(CCl)$ ungefähr gleich 1:6 ist. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Abb. 2 eingetragen, wobei depolarisiert zu erwartende Linien quergestrichelt wurden. Man sieht, daß zwar die Übergangslinien wegen Nichtberücksichtigung der Federkraftänderung weniger stark geneigt sind, daß aber sowohl der ganze Typus als auch die Einzelheiten des spektralen Überganges dem an den Molekülspektren durchgeföhrten vollkommen entspricht. Unter anderem gehören im Modellspektrum von Cl_2CM_2 die dritte und siebente Linie zu Schwingungen gleicher Rasse, so daß auch der Kombinationston der dritten und irgend einer polarisierten Linie gleiche Rasse mit der siebenten Linie hätte, und, wenn ähnliche Zahlenbeziehungen wie im Molekülspektrum

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 341; Tabelle 1, Modell 3.

bestünden, FERMI-Resonanz entstehen würde. Daher glauben wir aus dem Vergleich von Erwartung (Abb. 2) und Beobachtung (Abb. 1) den Polarisationszustand auch der andern Linien im Spektrum Cl_2CF_2

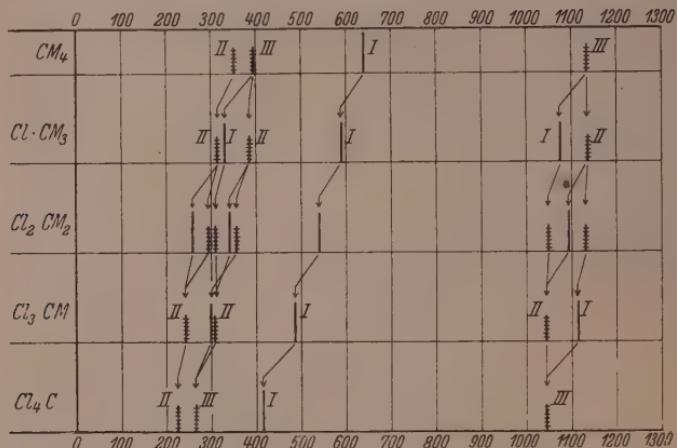


Abb. 2. Der spektrale Übergang $CM_4 \rightarrow CCl_4$ im Modell ($M = 15$).

entnehmen zu dürfen; danach wäre dort die erste, vierte, fünfte und achte Linie polarisiert (Störung durch Überlagerung einer depolarisierten Linie über Linie 4), alle andern sollten depolarisiert sein.

Wir haben der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und für ein Forschungs-Stipendium für den einen von uns (L. K.), der Helmholtz-Gesellschaft für die Überlassung des STEINHEIL-Spektrographen zu danken.

Graz, 220. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut
der Technischen Hochschule.

Über die Brechungsexponenten von PF_5 und OsO_4 und die Dielektrizitätskonstanten von OsO_4 , SF_6 , SeF_6 und TeF_6 .

Von

R. Linke.

(Eingegangen am 24. 12. 40.)

Es werden die Brechungsexponenten von PF_5 und OsO_4 sowie die DK von OsO_4 , SF_6 , SeF_6 und TeF_6 bestimmt. Die resultierenden Atompolarisationen werden in bezug auf ihre Größe und auf ihren Verlauf diskutiert.

Zur Messung der Brechungsexponenten diente ein Zeiß-Laboratoriumsinterferometer mit 10 cm langen Kammern, die aus Quarz bestanden. Auf diese wurden Quarzfenster mit Picein aufgeklebt. Die Kammern befanden sich in einem wärmeisolierten Mantel. Die Temperatur wurde mit geeichten Quecksilberthermometern gemessen, der Druck mit einem Quarzspiralmanometer in der üblichen Anordnung nach BODENSTEIN bestimmt. Die Untersuchung der DK erfolgte mit der von BRAUNE und LINKE beschriebenen Apparatur¹⁾.

PF_5 wurde aus AsF_3 und PCl_5 ²⁾ hergestellt, OsO_4 durch Verbrennen von Os im Sauerstoffstrom. SF_6 , SeF_6 und TeF_6 wurden durch Überleiten von F_2 über die betreffenden Elemente gewonnen³⁾. Die Reinheit der Verbindungen wurde bei PF_5 ²⁾ und OsO_4 ⁴⁾ durch die Messung des Dampfdruckes, bei den Hexafluoriden durch die Kontrolle des Schmelzpunktes geprüft³⁾.

Die Messung der Brechungsexponenten (n) konnte nicht in der üblichen Weise durch Auszählen der im Gesichtsfeld wandernden Streifen erfolgen, da es nicht möglich war, optisch ganz einwandfreie Quarzplatten zu erhalten und infolgedessen die Streifen ungefähr vom 8. an unscharf wurden. Es wurde daher eine Relativmethode angewandt, bei der Luft als Bezugssubstanz diente. Die Eichung des Interferometers wurde in folgender Weise vorgenommen. In dem Strahlengang der einen Interferometerkammer befindet sich eine Glasplatte, durch deren Neigen mit Hilfe einer Meßspindel der optische Weg meßbar verändert werden kann. Waren beide Kammern evakuiert,

¹⁾ H. BRAUNE und R. LINKE, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 12. ²⁾ Vgl. R. LINKE und W. ROHRMANN, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 256. ³⁾ W. KLEMM und P. HENKEL, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 115. ⁴⁾ E. OGAWA, Bull. chem. Soc. Japan **6** (1931) 302.

so beobachtete man in der Nullstellung der Meßschraube ein charakteristisches Streifenbild. Beim Eintreten von Gas in die andere Kammer, in deren Strahlengang sich keine Glasplatte befand, veränderte sich das Streifenbild und konnte durch Neigen der Glasplatte gleich dem in der Nullstellung bei evakuierten Kammern beobachteten Streifenbild gemacht werden. In dieser Weise wurde die Skala der Meßtrommel gegen Luft geeicht¹⁾. Die für n angegebenen Werte gelten für die D -Linie. Der Druck wurde bei PF_5 von 27 bis 314 mm variiert bei OsO_4 von 2·5 bis 11·9 mm. Die \bar{n} -Werte von $n-1$ waren eine geradlinige Funktion des Druckes, so daß die Umrechnung auf Normalbedingungen mit der Zustandsgleichung für ideale Gase erfolgen konnte. Als Mittel aus 22 bzw. 11 Messungen an PF_5 bzw. OsO_4 ergab sich:

$$\begin{array}{ll} (n-1)_D \cdot 10^4 \\ PF_5 & 6\cdot416 \pm 0\cdot018 \\ OsO_4 & 1\cdot113 \pm 0\cdot024 \end{array}$$

Die DK wurde bei SF_6 , SeF_6 und TeF_6 nur bei einer Temperatur gemessen, da aus der Konfiguration der Moleküle hervorgeht, daß sie kein Moment besitzen²⁾. Das OsO_4 , dessen Struktur nicht bekannt ist, wurde bei zwei Temperaturen gemessen. Die Drücke wurden bei allen Substanzen stark variiert und keine Druckabhängigkeit der Polarisation bei den Normalbedingungen entsprechenden Konzentration gefunden. Die Umrechnung auf Normalbedingungen erfolgte daher mit der Zustandsgleichung für ideale Gase. Die gefundenen Werte gibt die folgende Tabelle an, in der z die Anzahl der Messungen, T die absolute Temperatur und $(\varepsilon-1)$ die um 1 verminderte DK des Stoffes bei der Konzentration unter Normalbedingungen bedeuten.

Tabelle 1.

Stoff	z	T	$/(\varepsilon-1) \cdot 10^3$
SF_6	9	292·4	2·108 ³⁾
SeF_6	11	293·2	2·481
TeF_6	10	292·1	3·020
OsO_4	13	429·2	2·767
	16	561·2	2·751

¹⁾ TAUSZ und HORNUNG, LANDOLT-BÖRNSTEIN Tabellen. ²⁾ H. BRAUNE und S. KNOKE, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 163. ³⁾ Der Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von WATSON (Proc. Roy. Soc. London A. **143** (1934) 574) überein. $(\varepsilon-1)_{Watson}^{25^\circ} = 2\cdot026 \cdot 10^{-3}$.

Die in der Tabelle angegebenen Werte für OsO_4 sind mit einem mittleren Fehler von $\pm 1\%$ behaftet, die Werte bei $T = 429^\circ 2$ und $561^\circ 2$ unterscheiden sich aber nur um $1/2\%$, so daß sie als identisch anzusehen sind. Hieraus folgt, daß OsO_4 kein Moment besitzt. Das Mittel aus den $(\varepsilon - 1)$ -Werten bei hoher und niedriger Temperatur ist $(\varepsilon - 1)_{OsO_4} = 2759 \cdot 10^{-3}$.

Aus den in dieser Arbeit angegebenen und den in der Literatur enthaltenen Daten¹⁾ kann man für die gemessenen Substanzen die Gesamtpolarisation P und die Elektronenpolarisation P_E berechnen, aus deren Differenz die Atompolarisation P_A resultiert, da die Orientierungspolarisation der beobachteten Stoffe Null ist. Die Werte für die Mercurihalogenide²⁾ und BF_3 sind zum Vergleich mit angegeben.

Tabelle 2.

Stoff	P	P_E	P_A	$P_A : P_E$
OsO_4	20·6	16·1	4·5	0·279
PF_5	15·4	9·2	6·2	0·675
SF_6	15·7	11·4	4·3	0·377
SeF_6	18·5	13·4	5·1	0·380
TeF_6	22·7	15·0	7·7	0·512
BF_3	8·4	6·0	2·4	0·400
$HgCl_2$	29·2	22·9	6·3	0·274
$HgBr_2$	36·5	29·3	7·2	0·245
HgJ_2	48·3	41·6	6·7	0·160

Die Elektronenpolarisation von PF_5 und OsO_4 wurde in der Weise auf unendlich lange Wellen extrapoliert, daß von dem bei der D -Linie gemessenen Werte 3% abgezogen wurden; dies würde der Dispersion des SO_2 entsprechen.

Wie die letzte Spalte der Tabelle 2 lehrt, beträgt P_A bei diesen Stoffen 16 bis 67% von P_E . Dies ist im Vergleich zu den organischen Stoffen, bei denen in der Regel P_A 10 bis 15% von P_E ist, sehr groß. Verfolgt man den Verlauf von $P_A : P_E$, so bemerkt man in der Reihe $SF_6 \rightarrow TeF_6$ ein Ansteigen, in der Reihe $HgCl_2 \rightarrow HgJ_2$ einen Abfall. Dies scheint darauf hin zu deuten, daß in diesen Reihen das Verhältnis $P_A : P_E$ ein Maß für die Polarität der Bindung ist. Betrachtet man die Werte von $P_A : P_E$ unter diesem Gesichtspunkt, so steigt den

¹⁾ n für BF_3 und die Hexafluoride W. KLEMM und P. HENKEL a. a. O. ε für PF_5 und BF_3 R. LINKE und W. ROHRMANN a. a. O. ²⁾ H. BRAUNE und R. LINKE a. a. O.

Tatsachen entsprechend in der Reihe $SF_6 \rightarrow TeF_6$ der polare Charakter der Bindung stark an, während er in der Reihe $HgCl_2 \rightarrow HgJ_2$ in gleicher Weise wie $P_A:P_E$ fällt. Als Kriterium für die Polarität der Bindung der Hexafluoride diene das Reaktionsvermögen mit Wasser, das vom reaktionunfähigen SF_6 über das reaktionsträge SeF_6 zum rasch reagierenden TeF_6 ansteigt. Als Maß für die Polarität der Bindung der Mercurihalogenide diene ihre Löslichkeit in Wasser, die vom $HgCl_2$ zum HgJ_2 fällt. Für die fallende Polarität der letzteren Verbindungen spricht auch ihre vom Chlorid zum Jodid steigende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß das Verhältnis $P_A:P_E$ im Groben mit dem Grade der Polarität der Bindung parallel geht, so ist ja auch $P_A:P_E$ bei unpolar gebauten organischen Verbindungen erfahrungsgemäß sehr klein. Eine exakte Beziehung zwischen $P_A:P_E$ und der Polarität der Bindung kann allerdings im allgemeinen namentlich beim Vergleich von Stoffen verschiedener Konfiguration nicht erwartet werden, denn P_A hängt außer von der Polarität der Bindung auch von der Anzahl der ultrarotaktiven Schwingungen und der Größe der Kraftkonstanten ab. Doch zeigt die obige Tabelle, daß wenigstens in Reihen von Verbindungen analogen Baues die Größe von $P_A:P_E$ ein relatives Maß für die Polarität der Bindung ist.

Die experimentellen Unterlagen dieser Arbeit wurden zusammen mit Herrn Dipl.-Ing. H. J. NEUHOF, Dipl.-Ing. K. W. KÖPERNIK und Dipl.-Ing. W. GIERTZ im Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover gewonnen.

Herrn Prof. Dr. H. BRAUNE, dem Leiter des Institutes, danke ich herzlich für die Überlassung der Institutsmittel und für seinen steten Rat bei der Ausführung der Arbeit.

Über Cellulose und ihre Derivate als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur.

Von

Kurt Ueberreiter.

(Mit 16 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 16. 1. 41.)

In früheren Arbeiten wurden hochpolymere Stoffe als Flüssigkeiten mit „fixierter“ Struktur bezeichnet. Die experimentelle Grundlage hierfür bilden die Einfriererscheinungen an Flüssigkeiten, die auch bei makromolekularen Stoffen auftreten.

Es werden jetzt Cellulose und ihre Derivate untersucht, aus ihren Volumen/Temperaturkurven sind Einfriererscheinungen abzulesen, weshalb ihre Einordnung in die Flüssigkeiten mit fixierter Struktur gerechtfertigt erscheint.

Cellulose in Form von Hydratcellulose besitzt verhältnismäßig starre Makromoleküle, die Einfriertemperatur liegt hoch. Nitrierung oder Acetylierung erhöht die Beweglichkeit der Kettenglieder. Es wurde Baumwolle zu 9,6 und 13% Stickstoffgehalt nitriert; größere NO_2 -Gruppenzahl erhöht die Beweglichkeit, die Einfriertemperatur sinkt, dieser Vorgang wird mit der inneren Weichmachung durch Mischpolymerisatbildung aus gelenkstarrer und gelenkbeweglicher Komponente verglichen.

Die äußere Weichmachung wird am System Äthylcellulose – Trikresylphosphat und Nitrocellulose – Trikresylphosphat überprüft. Infolge der Starrheit der Cellulosemakromoleküle wirken wenige Lösungsmittelmoleküle bereits sehr beweglichkeitshörend, wodurch ein stark konkaver Verlauf der Einfriertemperaturkurve der Mischungen hervorgerufen wird.

Als Sonderfall wird die Quellung der Cellulose betrachtet. Geringe Quellungen entsprechen dem über äußere Weichmachung Bekannten, bei starker Quellung ist Wasser als Füllmittel ungebunden enthalten, welches bei Abkühlung auskristallisiert kann.

Künstliche Cellulosefasern werden untersucht, ihre V/T -Kurven zeigen Sinterungerscheinungen, die auf starke Spannungen im Makromolekül und auf molekulare Spalten schließen lassen. Zum Vergleich wird gewalzt gedehntes Polystyrol herangezogen, welches die gleichen Erscheinungen aufweist.

I. Flüssigkeit mit fixierter Struktur.

a) Einleitung.

Wohl selten hat eine wissenschaftliche Fragestellung eine solche Ausweitung erfahren — sowohl im Hinblick auf die Zeittdauer der Versuche als auch die Zahl der bearbeitenden Forscher — wie das Problem der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Cellulose. Die große Bedeutung der auf der Cellulosebasis schaffenden

Industrie hat der restlosen Durchforschung dieses Gebietes starken Auftrieb verliehen. Allmählich wurden zur Deutung der experimentellen Befunde anschauliche Modelle entwickelt (STAUDINGER, KUHN, THIESSEN, FREY-WYSSLING, KRATKY, MARK, GUTH, SAUTER, GERN-GROSS, HERMANS u. a.), die den meisten experimentell gewonnenen Erfahrungen gerecht werden.

Versuche über Einfriererscheinungen an Cellulose und ihren Derivaten ergaben die bisher unbekannte Tatsache, daß auch diese Stoffe als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur aufgefaßt werden können. Dieser Befund und die Erfahrungen von P. A. THIESSEN¹⁾ über das Gleichgewicht von Kristall und Schmelze in gedehnten makromolekularen Stoffen gaben die Anregung zum Ausbau einer Vorstellung über die Kristallisation makromolekularer Stoffe, welche in zwei Arbeiten durchgeführt wurde; die erste vorliegende Arbeit behandelt den „amorphen, flüssigkeitsähnlichen“ Zustand der Cellulose, während die zweite sich mit der Kristallisation makromolekularer Stoffe beschäftigt.

b) Flüssigkeit mit fixierter Struktur.

Zur besseren Übersicht der nachfolgend geschilderten Experimente seien kurz die Erscheinungen umrissen, die an makromolekularen Stoffen auffindbar zur Schaffung des Begriffes „Flüssigkeit mit fixierter Struktur“ führten. Die an jeder Flüssigkeit zu studierenden Einfriererscheinungen sind auch bei makromolekularen Stoffen vorhanden und beweisen deren flüssigkeitsähnlichen Aufbau, wobei das Wort „fixierte Struktur“ auf die grundsätzlichen Unterschiede aufmerksam macht, welche durch die Verknüpfung der Flüssigkeitsmoleküle untereinander zu Makromolekülen entstehen.

Der flüssigkeitsähnliche Zustand der makromolekularen Stoffe wird durch das Auffinden der Einfriererscheinungen bewiesen: Die jeder Flüssigkeit aufgeprägte Struktur, wie die Ordnung in den kleinsten Bereichen genannt wird (DEBYE, STUART), besitzt eine Relaxationszeit, da ihre Wiederherstellung nach einer Zustandsänderung eine gewisse Zeit beansprucht. In dem auch makroskopisch als Flüssigkeit bezeichneten Gebiet ist die Relaxationszeit sehr gering (10^{-12} bis 10^{-10} sec), während sie unterhalb eines bestimmten Temperaturbereiches, des sogenannten Einfriergebietes, sehr groß wird

¹⁾ P. A. THIESSEN, Angew. Ch. **51** (1938) 170. P. A. THIESSEN und W. WITT-STADT, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 359.

(Tage, Wochen usw.), so daß der Flüssigkeitscharakter äußerlich nicht mehr erkennbar ist, da der Platzwechsel der einzelnen Moleküle allzu lange Zeit beansprucht. Das Einfrieren hat das Auftreten instabiler Molekülkonstellationen zur Folge, wodurch Nachwirkungerscheinungen bedingt werden, die für eingefrorene Flüssigkeiten so recht charakteristisch sind. Diese an anderer Stelle¹⁾ ausführlicher behandelten Befunde kennzeichnen die normalen Flüssigkeiten und werden aber erstaunlicherweise auch bei makromolekularen Stoffen gefunden.

Da eine schematische Übertragung den Sondereigenschaften dieser Stoffe nicht gerecht wird, soll die im Wort „fixierte Struktur“ niedergelegte Auffassung behilflich sein. Im makromolekularen Stoff sind die kleinsten Bauelemente der Makromoleküle mit den Einzelmolekülen einer normalen Flüssigkeit zu vergleichen. Ihre Beweglichkeit kommt im Einfriergebiet zum Erliegen, wodurch die gleichen Nachwirkungerscheinungen usw. wie bei normalen Flüssigkeiten auftreten. Durch zunehmende Verhinderung der Beweglichkeit infolge von Brückenbildung läßt sich experimentell eindeutig beweisen, daß die Glieder der Makromoleküle Träger des „Flüssigkeitscharakters“ der makromolekularen Stoffe sind, aber auch rein theoretisch kann diese Folgerung zwingend abgeleitet werden. Die Verknüpfung der Einzelglieder zu ketten-, netz- oder kugelförmigen Gebilden bringt alle jene Eigenschaften mit, welche die makromolekularen Stoffe von den normalen Flüssigkeiten unterscheiden und ihre technische Wertschätzung verursachen. Oberhalb des Einfriergebietes, in einem Temperaturbereich, der bei völliger Beweglichkeit der Mikroelemente einen Platzwechsel der Makromoleküle noch nicht ermöglicht, werden die elastischen, wenn nicht sogar kautschukelastischen Eigenschaften des makromolekularen Stoffes bei Wahrung der äußeren Gestalt zu besonderer Geltung kommen, während der auch äußerlich als Fließen in Erscheinung tretende Ortswechsel nicht vernetzter Makromoleküle erst bei höheren Temperaturen ermöglicht wird, wodurch bleibende Formänderungen erzielt werden.

II. Cellulose als Flüssigkeit mit fixierter Struktur.

Die Untersuchung der Einfriererscheinungen gestaltet sich experimentell am einfachsten durch die Aufnahme von Volumen/Temperatur-

¹⁾ K. UEBERREITER, Angew. Ch. 53 (1940) 247. Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 361; 46 (1940) 157.

Kurven. Das Volumen ist sowohl von der mittleren Lage und Orientierung der Moleküle oder Mikrobausteine als auch der Schwingungsweite der Wärmebewegung um diese mittleren Lagen abhängig. Der erste Einfluß ist allein entweder beim festen kristallisierten Körper

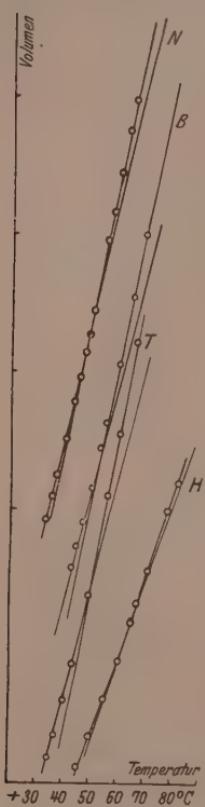


Abb. 1. Volumenkurven von Nitro- (*N*), Benzyl (*B*), Hydrat-Cellulose (*H*) und Cellulose-triazetat (*T*).

Das bei normalen Flüssigkeiten für Moleküle Gesagte muß bei makromolekularen Stoffen auf die Mikroelemente der Makrostruktur angewendet werden; die Herabsetzung der Beweglichkeit der Mikroelemente durch die Verknüpfung untereinander bedingt ein Ansteigen der Einfriertemperatur im Vergleich zur nichtpolymerisierten Flüssigkeit. Äußerlich ist das Bild der Volumen/Temperatur-Kurven bei beiden Flüssigkeitsarten das gleiche, bei allen synthetischen makromolekularen Stoffen, wie Polyvinylidenen und ihren Mischpolymerisaten, Phenol- und Aminoplasten, Glyptalharzen, Thiokolen, aber auch Kautschuk,

vorhanden, wo die Moleküle größtmöglich geordnet liegen, oder bei Flüssigkeiten unterhalb des Einfriergebietes, wo die Anordnung in einem mehr oder weniger ungeordneten, nicht stabilen Zustand eingefroren ist. Diese Abhängigkeit des Volumens von der Schwingungsweite der Wärmebewegung überlagert sich bei Flüssigkeiten oberhalb des Einfriergebietes die Abhängigkeit von der gegenseitigen Lage und Orientierung, indem die bei höheren Temperaturen stabilen Anordnungen ein größeres Volumen beanspruchen als die bei tiefen Temperaturen stabilen. Es ergeben sich auf diese Weise zwei Bereiche mit verschiedenem Ausdehnungskoeffizienten, die durch ein Übergangsgebiet — das Einfriergebiet — getrennt sind. Im folgenden wird als Einfriertemperatur aus Gründen der Zweckmäßigkeit der Schnittpunkt der beiden Ausdehnungsgeraden oberhalb und unterhalb des Einfriergebietes gewählt, wobei hervorzuheben ist, daß diesem Punkt keine besondere physikalische Bedeutung zukommt, da das Einfrieren allmählich in einem bestimmten Temperaturbereich stattfindet.

Das bei normalen Flüssigkeiten für Moleküle Gesagte muß bei makromolekularen Stoffen auf die Mikroelemente der Makrostruktur angewendet werden; die Herabsetzung der Beweglichkeit der Mikroelemente durch die Verknüpfung untereinander bedingt ein Ansteigen der

Neoprenen, Buna usw., wird daher diese das Einfrieren verratende Richtungsänderung der V/T -Kurve gefunden.

Es lag daher sehr nahe, die von den meisten Forschern in eine Sonderstellung gebrachte Cellulose und ihre Derivate einmal der gleichen Problemstellung zu unterwerfen, sie als Flüssigkeit mit fixierter Struktur aufzufassen und dahingehende experimentelle Prüfungen zu beginnen. Als allgemeiner Überblick über die Ergebnisse zeigt Abb. 1 die V/T -Kurven von Cellulose in Form von Hydratcellulose und einigen ihrer Derivate. Das Einfriergebiet dieser Stoffe liegt bei recht verschiedenen Temperaturen, Benzylcellulose (B) friert bei $+53^\circ\text{ C}$ ein, Nitrocellulose (N) bei $+50^\circ$, Cellulosetriacetat (T) bei $+50^\circ$ und Hydratcellulose (H) bei $+62^\circ$. Wohl liegen diesen Präparaten keine einheitlichen Makromoleküllängen zugrunde, jedoch ist nach früheren Versuchen zu folgern, daß die Einfriertemperatur von dem Ausmaß der Gliederbeweglichkeit der Makrostruktur abhängt und somit nach anfänglich sprunghaftem Anstieg bei wachsender Makromolekülgröße frühzeitig konstant wird.

Aus diesen bislang unbekannten Befunden ist zu folgern, daß Cellulose und ihre Derivate als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur aufgefaßt werden können; zum Ausbau dieses Bildes wurden weitere Versuche unternommen, die einen Hinweis darauf geben, welche Eigenschaften der Cellulose zu ihrer scheinbaren Sonderstellung verhalfen.

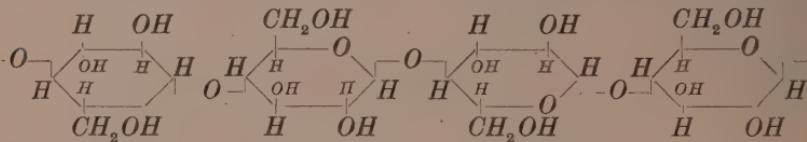
III. Innere Weichmachung von Cellulose.

a) Allgemeines.

Das Ausmaß der Gliederbeweglichkeit einer Makrostruktur wird deren Eigenschaften entscheidend beeinflussen; hohe Gliederbeweglichkeit und damit tiefe Einfriertemperaturen besitzen Stoffe, die bei hohen elastischen Eigenschaften als Kautschuk bezeichnet werden; starre, unvernetzte Makromolekülgerüste mit hoher Lage des Einfriergebietes ihrer Bausteine werden als Thermoplaste bezeichnet, da durch Erhöhung der Temperatur die Möglichkeit besteht, das Gebiet der freien Gliederbeweglichkeit und damit günstiger Bearbeitungsmöglichkeiten zu erreichen. Der Gedanke, durch Kombination beider Arten Zwischenstufen der Gliederbeweglichkeit zu erzielen, liegt nahe, er wurde empirisch seit langem ausgewertet, indem durch Mischpolymerisat- oder Kondensatbildung die gewünschten mittleren Eigenschaften makromolekularer Stoffe hervorgerufen wurden. Der

Begriff Flüssigkeit mit fixierter Struktur vermittelt einen anschaulichen Einblick in diese Verhältnisse: Ist ein Makromolekülgerüst starr, ein anderes leicht beweglich, so kann durch Ersatz der starren Bausteine durch leicht bewegliche die Gesamtbeweglichkeit des Systems erhöht werden. Experimentell wurde dieser Gedanke am System Polystyrol—Butadien geprüft¹⁾.

Cellulose besitzt ein aus ringförmigen Glukoseeinheiten aufgebautes Makromolekül, dessen Formelbild, durch zahllose Experimente gestützt, allgemein in der folgenden Form angenommen wird:



Jede Glukoseeinheit, welche als Mikroelement angenommen werden soll, besitzt drei *OH*-Gruppen, die einer Veresterung oder Verätherung sehr zugänglich sind. Schon frühzeitig wurde diese Tatsache erkannt und technisch in hohem Maße ausgewertet. Im folgenden soll an zwei Beispielen die Wirkung dieses chemischen Umbaues der *OH*-Gruppen näher besprochen werden.

b) Acetylcellulose.

Infolge der drei *OH*-Gruppen besteht, wie obige Formel zeigt, die Möglichkeit zur Bildung jeweils verschiedener Ester oder Äther, je nach der Anzahl der reagierenden *OH*-Gruppen. Zur erfolgreichen Acetylierung der Cellulose verwendet man Essigsäurederivate, besonders Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart verschiedener Katalysatoren; es macht keine Schwierigkeiten, der Theorie entsprechend bis zu drei Acetylgruppen in Cellulose einzuführen.

Für die zwischenmolekularen Kräfteverhältnisse spielt der Austausch der *OH*-Gruppen gegen Acetylgruppen eine große Rolle. Da diese Kräfte die Beweglichkeit der Mikrobausteine maßgeblich beeinflussen, wird eine Veresterung oder Verätherung die Gliederbeweglichkeit des Cellulosemakromoleküls verändern. Zur Prüfung dieser Aussage wurden *V/T*-Kurven zweier verschieden hoch acetylierter Cellulosen in Gestalt von Acetylcellulose und Cellulosetriacetat technischer Herkunft aufgenommen. Abb. 2 zeigt die Ergebnisse. Die für das Einfrieren charakteristische Richtungsänderung wird gefunden,

¹⁾ K. UEBERREITER, Z. angew. Chem. loc. cit.

sie beweist, daß Acetylcellulosen als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur aufgefaßt werden können. Hydratcellulose mit unveresterten OH-Gruppen friert bei $+62^\circ$ ein, Acetylcellulose erst bei $+56^\circ\text{C}$ und Cellulosetriacetat bei $+49^\circ\text{C}$. Es kann daher die Folgerung gezogen werden, daß die Mikroelemente der Cellulose bei zunehmender Ersetzung der OH-Gruppen durch Acetylgruppen erhöhte Beweglichkeit erhalten. Die Absättigung der starken Nebenvalenzkräfte der OH-Gruppen durch Veracetylierung haben also eine Erhöhung der Gliederbeweglichkeit des Cellulosemakromoleküls zur Folge, die — und das ist das Entscheidende — durch den Umbau einer bestimmten Anzahl von Gruppen kontrolliert werden kann. Diese Methode kann als innere Weichmachung aufgefaßt werden; die Eigenart des Cellulosemakromoleküls kommt in der Tatsache zum Ausdruck, daß die Gliederbeweglichkeit durch verschiedenartige Substitution chemisch aktiver Stellen am gleichen Mikrobaustein verändert werden kann, während bei der gewöhnlichen inneren Weichmachung durch Mischpolymerisation Bausteine verschiedener Komponenten miteinander verkoppelt werden. Die Fülle der Umsetzungsmöglichkeiten bringt eine große Mannigfaltigkeit der inneren Weichmachungsarten des Cellulosemakromoleküls mit sich, wovon als weiteres Beispiel die Cellulosenitrate besprochen werden sollen.

c) Nitrocellulose.

Die Veresterung der Cellulose mit Salpetersäure verläuft sehr leicht. Temperatur, Konzentration der Salpetersäure und wasserentziehenden Schwefelsäure bilden für die entstehenden Endprodukte ausschlaggebende Faktoren; wegen der großen technischen Bedeutung der Cellulosenitrate sind diese Einflüsse weitestgehend untersucht worden, Trinitrocellulose und minder nitrierte Kollodiumwollen sind zwei der bekanntesten Produkte.

Die als innere Weichmachung bezeichnete Veränderung des Mikrobaustein selbst ist bei den Cellulosenitraten in höchstem Maße

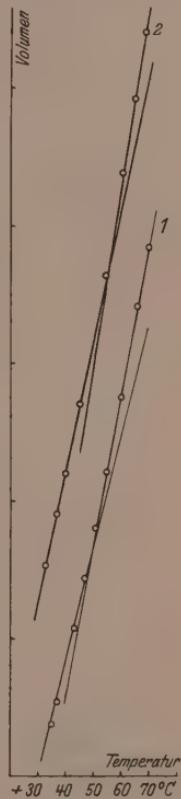


Abb. 2. Volumenkurven v. Cellulosetriacetat (1) und Acetylcellulose (2).

durchführbar. Es wurden daher verschieden hoch nitrierte Cellulosen aus Baumwollfasern hergestellt, indem die Konzentration und Nitrierdauer verändert wurde. Die Analyse ergab zwei Stoffe mit 9,6% und 13% Stickstoffgehalt, es wurde scharf nitriert, ohne auf die Erhaltung der Faserstruktur zu achten. Die

V/T-Kurven zeigt Abb. 3. Die Einfriertemperatur des Cellulosenitrates mit 9,6% Stickstoff liegt bei +69°, während die zweite Probe mit dem um 3,4% höheren Stickstoffgehalt bei +56° einfriert. Das Absinken der Einfriertemperatur oder, was das Gleiche besagt, die Erhöhung der Gliederbeweglichkeit der Mikrobausteine wird durch die zunehmende Veresterung der OH-Gruppen hervorgerufen. Es ergibt sich also das gleiche Bild wie bei der Acetylierung der Cellulose. Leider kann man nur ganz allgemein den Stickstoffgehalt feststellen, ohne Angabe, welche der OH-Gruppen im einzelnen verestert worden sind. Der Versuch einer genaueren Verteilung der Rollen, welche die OH-Gruppen in ihrem Einfluß auf die Gliederbeweglichkeit spielen, muß daher unterbleiben, er würde nur zu rohen Vermutungen führen.

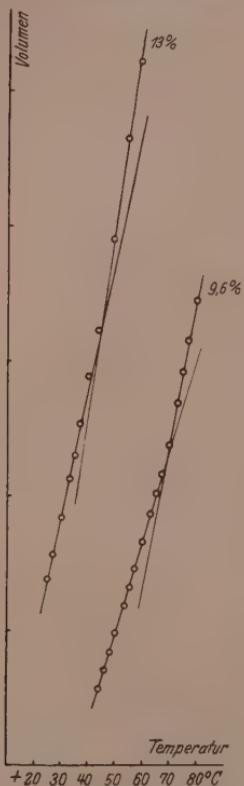


Abb. 3. Innere Weichmachung. Volumenkurven verschieden stark nitrierter Baumwolle.

Es wurde daher eine Nitrocellulose in Alkohol mit geringem Acetonzusatz gelöst, mit 27%iger Ammoniaklösung versetzt und in diese Lösung 1 Stunde ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom geleitet. Kurze Zeit nach Beginn des Einleitens von H_2S fiel die Cellulose in Form einer Gallerte aus, die einer weiteren Reinigung und Trocknung unterzogen wurde. Die zur Prüfung der Gliederbeweglichkeiten aufgenommenen *V/T*-Kurven zeigt Abb. 4. Die Nitro-

cellulose (*a*) friert bei $+50^\circ$ ein, während die denitrierte Cellulose (*b*) erst bei $+79^\circ$ einfriert. In Umkehr des Prozesses der inneren Weichmachung wird das Cellulosemakromolekül bedeutend versteift, da die in großer Zahl wieder in Erscheinung tretenden *OH*-Gruppen für die Starrheit der Kette sorgen.

d) Rückblick.

Die von der Natur in Form von Baumwolle oder ähnlichen Fasern, Holz usw. gelieferte Cellulose besteht aus Makromolekülen, deren Glieder, wahrscheinlich aus Glukoseeinheiten bestehend, verhältnismäßig gelenkstarr sind. Für die der nativen Cellulose am meisten nahe kommende Hydratcellulose ergab sich eine Einfriertemperatur von etwa $+60^\circ$ bis 80° , je nach der Herkunft und Bearbeitung des Stoffes. Die bisher fast allgemein anerkannte Sonderstellung der Cellulose entstand nicht zuletzt durch die Möglichkeit, durch chemische Reaktionen den Mikrobaustein zu verändern. Wie die oben geschilderten Experimente beweisen, bedeutet eine Veresterung oder Verätherung der Cellulose eine Erhöhung der Gliederbeweglichkeit des Makromoleküls, was als innere Weichmachung bezeichnet wurde. Der Unterschied gegenüber der inneren Weichmachung durch Mischpolymerisation oder Kondensation besteht darin, daß bei Cellulose das gleiche Mikroelement durch Substitution seiner *OH*-Gruppen verändert werden kann, ein ähnlicher Vorgang wäre in der Chlorierung von Polyvinylchlorid zu erblicken. Diese Art der inneren Weichmachung verändert also bei gleichbleibendem Makromolekülgerüst die aktiven Stellen seiner Mikroelemente durch Substitution. Die Fülle der bei Cellulose auf diese Weise möglichen Umsetzungen wird weiter klar, wenn man bedenkt, daß nicht nur die

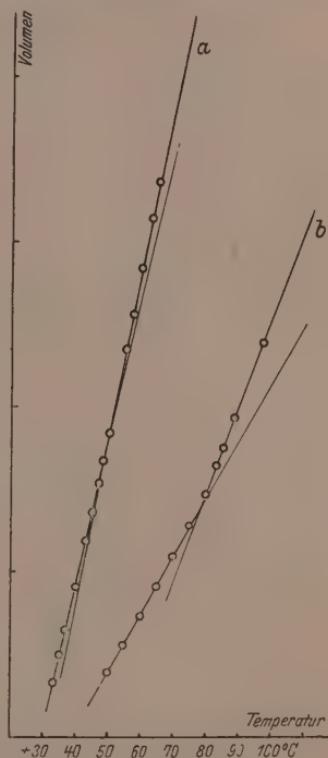


Abb. 4. Innere Weichmachung. Volumenkurve einer Nitrocellulose (*a*), welche denitriert wurde (*b*).

Zahl der umgesetzten *OH*-Gruppen eine Rolle spielt, sondern auch ihre gegenseitige Lage; es wird für die Beweglichkeit des Mikrobausteines von großer Wirkung sein, ob benachbarte oder weiter entfernte *OH*-Gruppen in ihren Kräfteverhältnissen durch chemischen Umbau verändert werden.

Ein Makromolekül wird natürlich die Viscosität einer Lösung in einem Ausmaß erhöhen, das — von Aggregationserscheinungen abgesehen — von seiner Starrheit abhängig ist. Unterschiede in der Viscosität, die bislang schlecht erklärbar blieben, werden vielleicht bei Berücksichtigung der Beweglichkeit des in Lösung befindlichen Makromoleküls ihre Deutung finden. Ansätze in dieser Richtung unternimmt HUGGINS¹⁾, indem er annimmt, daß die Starrheit des Cellulosemoleküls im Vergleich zur größeren Beweglichkeit des Makromoleküls veresterter Cellulose der Neigung zur Aufknäuelung entgegenwirkt und dadurch höherviscose Lösungen erzeugt. Weiterhin wurde schon seit langem aus Röntgenuntersuchungen gefolgert, daß durch starke Substitution mit *NO*₂-Gruppen die Glukoseketten ihre gerade Struktur verlieren und in mehr oder weniger gewinkelte Ketten übergehen. Diese Vorstellungen wurden zur Überbrückung der Kluft zwischen mathematischer Beschreibung bestimmter Vorgänge und gefundenen Meßergebnissen entwickelt, sie passen durchaus in das bisher entworfene Bild, dessen Ausbau noch weitere Ergebnisse zeitigen wird.

IV. Äußere Weichmachung von Cellulose.

a) Normale Weichmachung.

1. Äthylcellulose-Trikresylphosphat.

Im Gegensatz zur inneren steht die äußere Weichmachung, sie kann als Zusatz von Lösungsmitteln zum makromolekularen Stoff gekennzeichnet werden. Die Lösungsmittelmoleküle dringen zwischen die Makromoleküle ein, bilden um deren aktivste Stellen Solvathüllen, so daß die Mikrobausteine minder stark gehalten eine größere Beweglichkeit entfalten können, bis schließlich die Kräfte so stark abgesättigt werden, daß jeglicher Zusammenhalt zwischen den Makromolekülen aufhört und damit Lösung eingetreten ist. Der durch Zusatz von Lösungsmitteln hervorgerufenen erhöhten Beweglichkeit der Mikroelemente entspricht die Herabsetzung der Lage der Einriertemperatur.

¹⁾ HUGGINS, J. appl. Physics 10 (1939) 700.

Cellulosederivate werden technisch durch Zusatz von hochsiedenden Lösungsmitteln weichgemacht; da dieser Vorgang im Hinblick auf die Beweglichkeit der Mikrobausteine noch nicht geprüft wurde, sollen einige Fälle untersucht werden. Es wurde eine Äthylcellulose in Benzol gelöst und mit 20, 30, 40, 50, 60 und 80 Gew.-% Trikresylphosphat versetzt, die Lösungen wurden zu Filmen ausgegossen und das Benzol durch Abdunsten entfernt. Abb. 5 zeigt die V/T -Kurven, die Einfriertemperatur sinkt vom Wert der einen Komponente zu dem der anderen, das Nebenbild zeigt ihren Gang mit steigendem Gehalt an Trikresylphosphat, er ist keinesfalls linear, wie ein Vergleich mit der gestrichelten Geraden einfacher Additivität ergibt.

Die Filme der Mischungen bis zu 40% Trikresylphosphatgehalt sind sehr elastisch und besitzen gute Festigkeitseigenschaften. 50 bis 80% Trikresylphosphat machen die Äthylcellulose sehr weich, die Filme werden lappig, sie fließen bei Dehnung mit nur geringer Rückfederungskraft. Immerhin ist es bemerkenswert, daß noch die Mischung mit 80% Trikresylphosphat einen zusammenhängenden Film bildet, Bakeliteharz mit gleichem Weichmachergehalt gibt viscose Lösungen, die bei etwa gleicher Einfriertemperatur (bei 80% Weichmacher überwiegt dessen Einfluß) keinerlei Filmbildungsvermögen aufweisen. Diese

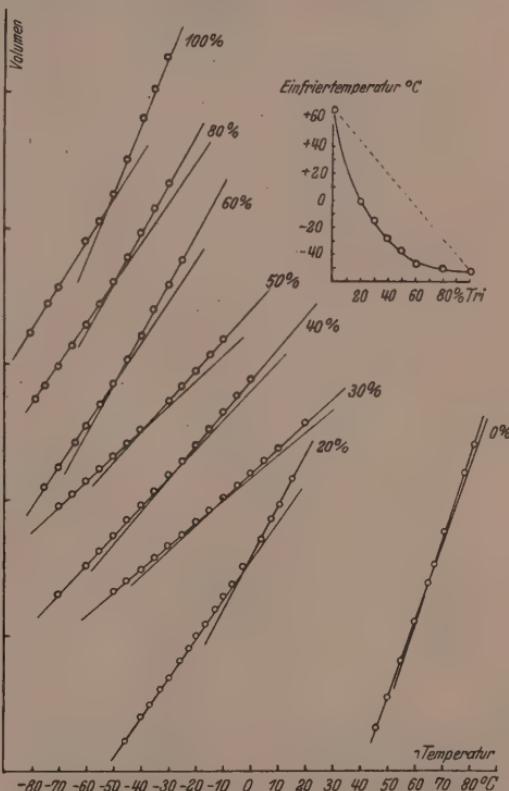


Abb. 5. Äußere Weichmachung. Volumenkurven von Äthylcellulose-Trikresylphosphat-Gemischen. Prozente geben Gehalt an Trikresylphosphat an.

Eigenschaft ist also von der Form und besonders der Länge der Makromoleküle abhängig.

2. Nitrocellulose-Trikresylphosphat.

Fast jede Nitrocellulose wird bei technischer Verwendung mit einem Weichmacher versehen, der neben einer bestimmten Ver-

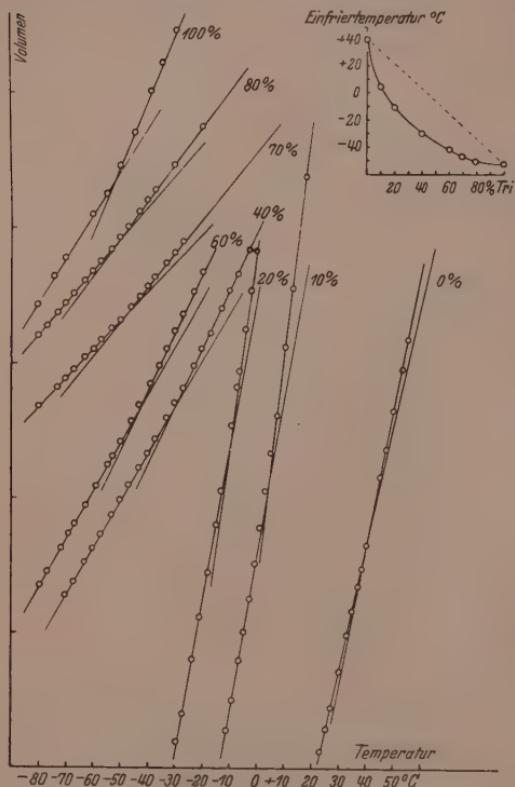


Abb. 6. Äußere Weichmachung. Volumenkurven von Nitrocellulose-Trikresylphosphat-Gemischen. Prozenten geben Gehalt an Trikresylphosphat an.

Komponente vermieden werden. Vermeidung der Kristallisation bei tiefer Temperatur ist natürlich für Einfrieruntersuchungen unumgänglich.

Nitrocellulose wurde in Aceton gelöst und mit 25, 40, 50, 60, 70 und 80 Gew.-% Trikresylphosphat versetzt, die Lösungen zu

änderung der mechanischen Eigenschaften auch die Entflammbarkeit herabsetzt und die Stoffe dadurch gebrauchs- und transportfähig macht. Es wurde im weiteren Verlauf der Arbeit eine Nitrocellulose mit steigendem Gehalt an Trikresylphosphat versetzt.

Trikresylphosphat eignet sich für diese Untersuchungen besonders gut, weil es gut lösend wirkt und einen hohen Siedepunkt besitzt, wodurch ein Abdunsten bei Zimmertemperatur nicht merkbar wird. Ein wichtiges Merkmal für die „Güte“ eines Weichmachers, auf das bislang wenig hingewiesen wurde, ist außerdem geringe Kristallisationsfähigkeit, nur dann kann bei Unterkühlung ein Ausfallen der hochpolymeren

Filmen ausgegossen und das Aceton entfernt. Die V/T -Kurven der Präparate sind in Abb. 6 aufgezeichnet, der Gang der Einfrier-temperatur bei den verschiedenen Stoffen zeigt das Nebenbild. Wiederum ist ein starkes Abweichen von der einfachen Überlagerung der Eigenschaften festzustellen; die Filme der weichgemachten Nitrocellulose sind sehr fest, beinahe bis zu 60 % Trikresylphosphatgehalt, auch die 80 % Weichmacher enthaltende Probe bildet zwar weiche, aber noch zusammenhängende Filme.

Die Prüfung der Reproduzierbarkeit von Makromolekül-Weichmachergemischen wurde an der Probe mit 40 % Trikresylphosphat angestellt. In getrenntem Arbeitsgang wurden nach gleicher Methode zwei Filme gleicher Zusammensetzung gegossen, unvollständig entferntes Aceton usw. müßte dann die Reproduzierbarkeit stark beeinträchtigen. Die V/T -Kurven in Abb. 7 beweisen aber, daß die Mischungen gut reproduzierbar sind.

3. Deutung der Ergebnisse.

Bei Viscositätskurven von Zweistoffsystemen wird die einfache Additivität der Eigenschaften kaum angetroffen, während im Gegenteil ein mehr oder minder von der Geraden abweichender Kurvenverlauf stärkste gegenseitige Beeinflussung der Mischungspartner verrät. Die im Gebiet geringerer Viscositätswerte konkav verlaufende Kurve wird durch Rückgang der Molekülassoziation der Flüssigkeitsmischung gedeutet, welche in herabgesetzter innerer Reibung ihren Ausdruck findet.

Der aus den Abb. 5 und 6 sich ergebende stark konkave Verlauf der Mischungskurven läßt sich deuten, wenn man die durch hohe Lage

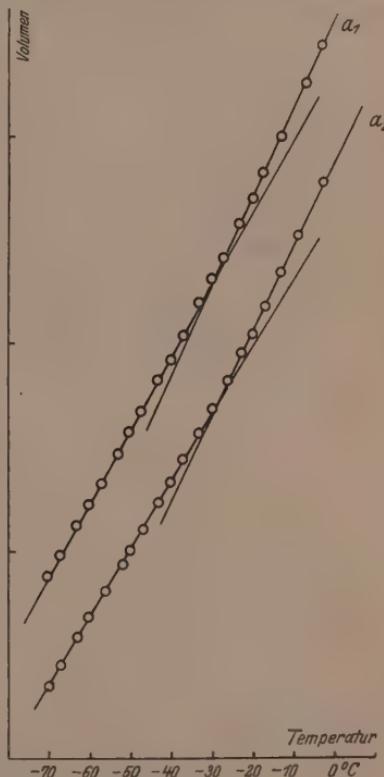


Abb. 7. Überprüfung der Reproduzierbarkeit einer Nitrocellulose mit 40 % Trikresylphosphat. Volumenkurve.

der Einfriertemperatur sich verratende Steifheit der Kettenglieder des reinen Hochpolymeren berücksichtigt. Das Eindringen einer geringeren Anzahl von Lösungsmittelmolekülen wird ein Abtrennen der Makromoleküle voneinander bewirken, da ein Kettenglied mit dem Nachbarn verhältnismäßig starr gekoppelt ist. Die ersten sich zwischen den Makromolekülen drängenden Lösungsmittelmoleküle werden daher ungleich stärker einwirken als die später folgenden, sie trennen die Makromoleküle voneinander und setzen die Kräfte zwischen ihnen herab; die Mischungen mit geringerem Zusatz an Trikresylphosphat erhöhen demnach die Beweglichkeit der Äthyl- oder Nitrocellulosemoleküle in hohem Maße (starke Herabsetzung der Einfriertemperatur), größerer Zusatz von Trikresylphosphat ist dann in entsprechend geringerem Ausmaß wirksam. Die Aufnahme der Einfriertemperaturkurven von hochpolymeren Stoffen mit Weichmachern lassen also wertvolle Rückschlüsse über die Wirksamkeit des Lösungsmittels zu.

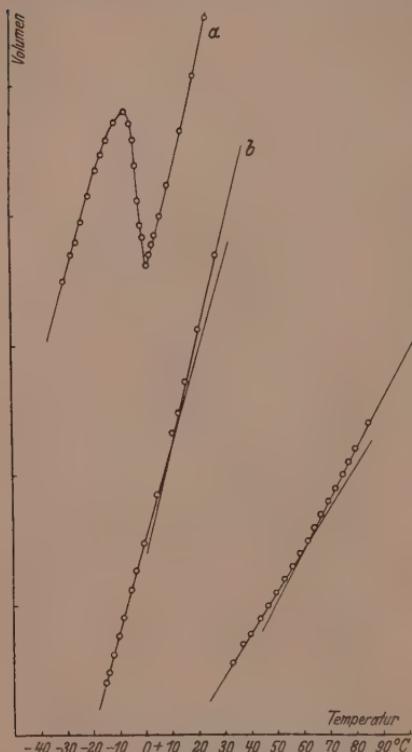


Abb. 8. Quellung von Hydratcellulose. Volumenkurven von gesättigt gequollenen (a), wenig gequollenen (b) und getrockneten (c) Proben.

Wohl quellen alle makromolekularen Stoffe, bevor sie in Lösung gehen, Cellulose jedoch hat die Besonderheit, in keinem Lösungsmittel löslich, in Wasser jedoch begrenzt quellbar zu sein. Als Beitrag zur Lösung dieser Fragestellung wurden Einfriertemperaturen gequellener Präparate aufgenommen, es wurde Hydratcellulose getrocknet, wenig und bis zur Sättigung gequollen untersucht, die V/T -Kurve zeigt Abb. 8.

b) Quellung.

Eines der fesselndsten Probleme der äußeren Weichmachung von Cellulose ist die Quellung.

Trockene Hydratcellulose friert bei + 62° C ein, ihre Mikroelemente sind verhältnismäßig gelenkstarr. Quillt Hydratcellulose, dann dringt Wasser zwischen die Makromoleküle ein, kann sich an die nebenvalenzkräftigsten Gruppen anlagern und die zwischenmolekularen Kräfte herabsetzen, wodurch wiederum die Beweglichkeit der Glieder erhöht wird. Das angequollene Präparat weist dementsprechend eine starke Herabsetzung der Einfriertemperatur um 50° C auf. Jetzt liegt offensichtlich die Grenze der festen Wasserbindungsmöglichkeiten nahe, denn das bis zur Sättigung gequollene Präparat läßt keine weitere Herabsetzung der Einfriertemperatur erkennen, der merkwürdig S-förmige Verlauf der V/T -Kurve beweist vielmehr, daß freie Wassermoleküle gewissermaßen als Füllmittel enthalten sind, so daß sie ein Kristallgitter bilden können, welches den abnormalen Kurvenverlauf herbeiführt. Wenig Wasser wird also an bestimmten Stellen fest gebunden, weiteres nur als Füllmittel in beschränktem Umfang aufgenommen.

Die Quellung der Cellulose in Wasser ist eine besondere Eigenschaft, deren Auswirkung im Hinblick auf die Kristallisierungsfähigkeit in der zweiten Arbeit ausführlicher besprochen wird.

c) Rückblick.

Beim Versuch, das soeben Erfahrene in einen größeren Zusammenhang zu bringen, soll bemerkt werden, daß die Kettenglieder der Cellulose und damit auch die Makromoleküle mit besonders starken Kräften aneinander haften. Die Beweglichkeit der Kettenglieder wird nämlich nicht nur durch mehr oder weniger freie Drehbarkeit um gewisse Bindungen bewirkt, sondern auch von den VAN DER WAALSSCHEN Kräften kontrolliert; sind diese sehr stark, wie bei scharf getrockneter unquellbarer Cellulose, dann können Lösungsmittel den Makromolekülverband nicht mehr sprengen, die Quellung oder Lösung unterbleibt. OH-Gruppen sind außerdem stark polare Gruppen, sie werden daher auf Lösungsmittelmoleküle eine spezifische Wirkung ausüben; die Möglichkeit, Molekülverbindungen herzustellen, die Kristallisation von Cellulosederivaten mit Lösungsmitteln¹⁾ sind Beispiele für die Neigung, fremde Moleküle zu binden. Die oben aufgezeigte starke Herabsetzung der Einfriertemperatur bei geringem Weichmachergehalt läßt auf Starrheit des Makromoleküls der Cellulose schließen, die andererseits durch die verhältnismäßig hohe Lage der Einfriertemperatur bestätigt wird.

¹⁾ K. HESS u. a.

Die Nebenvalenzkräfte binden bei der Quellung von Hydratcellulose einen Teil des Wassers sehr fest, so daß es trotz stärkster Unterkühlung infolge von Bindung an die Kettenglieder des Cellulosemakromoleküls nicht kristallisieren kann. Erst nach erfolgter Absättigung dieser Kräfte durch genügend Wasser erlangen die Wassermoleküle die zum Einspringen in ein Gitter nötige Bewegungsfreiheit. Dieser Befund scheint zur Erklärung mancher Quellungserscheinungen wertvoll.

V. Über mechanisch verformte Cellulose.

Die große technische Bedeutung der Kunstfasern hat die Erforschung dieses Gebietes stark angespornt, aber auch in wissenschaftlicher Hinsicht sind die durch mechanische Verformung von Makromolekülen erzielbaren Eigenschaften von größtem Interesse. Die überlegene Festigkeit der Naturfasern über künstliche beruht einmal ohne Zweifel auf dem höheren Grad der Orientierung, welche die Makromoleküle der nativen Fasern besitzen. Eine Angleichung an die bisher auf unerklärliche Weise von den Organismen beim Wachstum erzielten orientierten Celluloseprodukte erschien sehr erstrebenswert und fand im Streckspinnverfahren eine rohe Nachahnmug. Wie erstrebzt und erwartet, wiesen die nach dem genannten Verfahren hergestellten Fasern auch eine erhöhte Festigkeit auf. Künstlich orientierte Makromoleküle sollten, wenn ihre Auffassung als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur gerechtfertigt erscheint, aber einen durchaus instabilen Ordnungszustand ihrer Mikroelemente aufweisen, der — von bei tiefer Temperatur sehr langsam ablaufenden Nachwirkungserscheinungen abgesehen — bei Erhöhung der Temperatur in den Bereich erhöhter Gliederbeweglichkeit einen spontanen Ausgleich verursachen sollte.

Einige handelsübliche Kunstseiden und Zellwollen wurden untersucht, ihre V/T -Kurven zeigen die Abb. 9 bis 13. Auf diesen Bildern sind jeweils zwei Kurven aufgetragen, die gebogenen Kurven mit schwarzen Punkten sind Erhitzungskurven, während die Kreise Abkühlungskurven angehören. Es wird im Verlaufe dieser Arbeit zum ersten Male ein Unterschied zwischen Erhitzungs- und Abkühlungskurven gemacht, und zwar deshalb, weil in dem letzten Fall beide Kurven nicht, wie es sonst bei gleicher Temperaturänderungsgeschwindigkeit festzustellen ist, zusammenfallen. Man nimmt aus Zweckmäßigkeitsgründen zumeist Abkühlungskurven auf, jedoch zeigen Erhitzungskurven das gleiche Bild, wenn das ist ausschlaggebend, nicht gewaltsam besonders instabile Molekülkonstellationen hervorgerufen wurden.

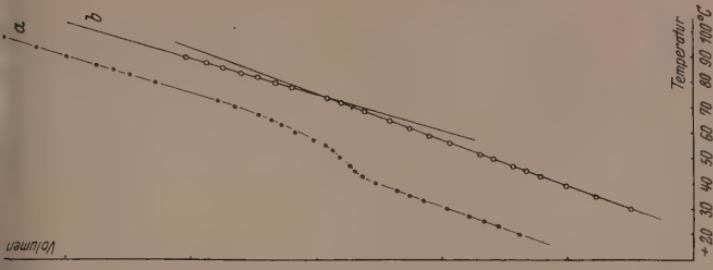


Abb. 13.



Abb. 12.

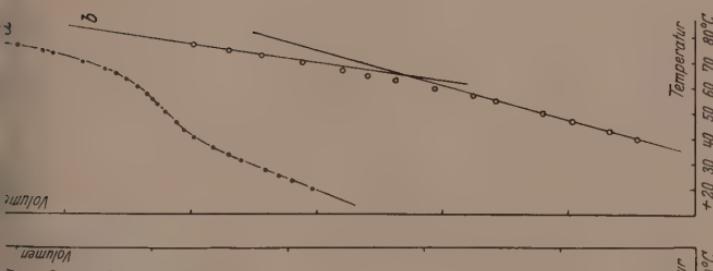


Abb. 11.



Abb. 9. Mechanisch verformte Cellulose. Erhitzungs- (a) und Abkühlungskurven (b) von Sniafico.

Abb. 10. Mechanisch verformte Cellulose. Erhitzungs- (a) und Abkühlungskurven (b) von Lamusa.

Abb. 11. Mechanisch verformte Cellulose. Erhitzungs- (a) und Abkühlungskurven (b) von Vistra.

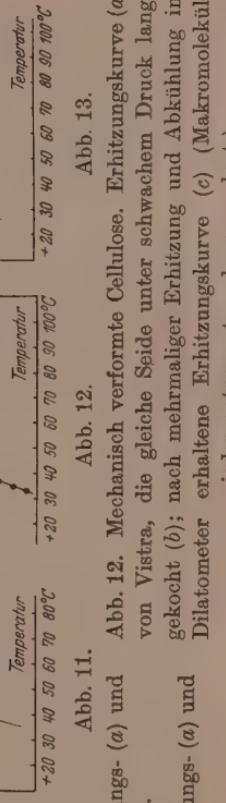


Abb. 12. Mechanisch verformte Cellulose. Erhitzungskurve (a) von Vistra, die gleiche Seide unter schwachem Druck lange gekocht (b); nach mehrmaliger Erhitzung und Abkühlung im Dilatometer erhaltene Erhitzungskurve (c) (Makromoleküle wieder entspannt und ungeordnet.)

Abb. 13. Mechanisch verformte Cellulose. Erhitzungs- (a) und Abkühlungskurve (b) von Cuprama.

Wie ist nun der merkwürdige gebogene Verlauf der Erhitzungskurve zu erklären? Der Vergleich zu anderen bereits genau bekannten makromolekularen Stoffen liegt auf der Hand. Es wurde deshalb eine Erhitzungs- und Abkühlungskurve von stark gewalztem und gelehntem Polystyrol aufgenommen, sie wird in Abb. 14 gezeigt. Die



Abb. 14. Mechanisch verformtes Polystyrol. Erhitzungs- (a) und Abkühlungskurve (b).



Abb. 15. Mechanisch verformte Cellulose. Erhitzungs- (a) und Abkühlungskurve (b) von Cellophan.

Ähnlichkeit des Kurvenbildes ist klar ersichtlich, es ist auch bei gezogenen Cellulosefilmen, dem sogenannten Cellophan, in Abb. 15 wiederzufinden. Es soll die Deutung der Experimente versucht werden; hierzu kann zuerst auf zwei Tatsachen hingewiesen werden, welche aus dem Vergleich beider Kurvenpaare entnommen werden können:

1. Die Richtungsänderung auf der Erhitzungskurve ereignet sich bei durchweg um etwa 30° tieferen Temperaturen als auf der zugehörigen Abkühlungskurve.

2. Das Volumen nimmt bei Erhitzung der verformten Stoffe in einem bestimmten Bereich bedeutend geringer zu, die Stoffe sintern.

Diese Befunde haben in der mechanischen Bearbeitung ihre Ursachen. Die Ketten der Makromoleküle befinden sich vor der Bearbeitung in einer mehr oder minder ungeordneten thermodynamisch stabilen Anordnung. Walzen oder Streckspinnen bedeutet die Ausübung einer Kraft in einer bestimmten Richtung, wodurch die Makromoleküle erst gestreckt werden und dann allmählich aneinander vorbeigleiten, es tritt plastisches Fließen auf. Die Streckung der Makromoleküle äußert sich als Spannung im Faden oder Film, sie bewirkt ein sofortiges Zurückfedern des betreffenden Stoffes, wenn, dieser Punkt ist zu beachten, die Gliederbeweglichkeit der Mikroelemente frei ist, d. h. oberhalb der Einfriertemperatur. Das ist beim Kautschuk bei Zimmertemperatur der Fall. Bei Cellulose und auch beim Polystyrol handelt es sich aber um Makromoleküle, deren Mikroelemente sehr starr sind, die Einfriertemperatur liegt oberhalb der Zimmertemperatur bei 70° bis 90°C. Der Streckprozeß wird durch große Kräfte unterhalb der Einfriertemperatur vorgenommen, wodurch 1. starke Spannungen und 2. molekulare Spalten erzeugt werden. Die scharf angespannt eingefrorenen Kettenglieder beginnen deshalb bei Erwärmung bereits bei tieferen Temperaturen in ihre Gleichgewichtslage zurückzufedern. Die der thermodynamisch äußerst instabilen Anordnung entsprechenden großen Kräfte ermöglichen also die Überwindung der bei tieferer Temperatur noch vorhandenen stärkeren „Steifheit“ der Kettenglieder. Die Bearbeitung bei tieferen Temperaturen verursacht infolge dieser Steifheit außerdem das Auftreten molekularer Spalten, da das gewaltsame Aufreißen der „fixierten“ Struktur Lücken im Gefüge hinterläßt, die sich bei höherer Temperatur und Druck bei frei werdender Gliederbeweglichkeit zuschließen beginnen, wodurch ein Zusammensintern des Stoffes eintritt.

Erhitzt man die oben genannten Stoffe zum zweiten Male, dann wird eine normale, der Abkühlungskurve gleichende Kurve aufgefunden, in Abb. 12, Kurve c, ein bündiger Beweis, daß der normale Verlauf der ersten Erhitzungskurve durch die technische Bearbeitung hervorgerufen wurde.

Mißt man die Doppelbrechung bei der Erhitzung der verformten Folien oder Fäden, dann tritt eine erstmalige starke Abnahme bei der Temperatur auf, welche einen Spannungsausgleich ermöglicht, der gleichzeitig mit einem starken Schrumpfen des Gefüges verknüpft ist.

Nach dem Sintern des Stoffes stellt sich mit dem durch freigewordene Gliederbeweglichkeit verursachten starken Anwachsen des Volumens das endgültige Verschwinden der Doppelbrechung ein. Vielleicht ist eine Deutung angebracht, welche unter Annahme von Spannungs- und Orientierungsdoppelbrechung das Aufhören der ersteren bei tieferen Temperaturen und der letzteren bei höheren Temperaturen, bei welchen die Kettenglieder wieder ungeordnet liegen, annimmt.

Das sogenannte „Eingehen“ von Textilien aus künstlichen Fasern beim Kochen scheint in den oben geschilderten Vorgängen eine Ursache zu finden, denn Kochen bedeutet — von Quellungsvorgängen abgesehen — letzten Endes eine Erhöhung der Temperatur, wodurch infolge Überschreitung der Einfriertemperatur die im Streckspinnverfahren erzwungene Orientierung der Kettenglieder unter Schrumpfung des Stoffes teilweise rückgängig gemacht wird. Einen Hinweis für die Richtigkeit dieser Behauptung liefert die in Abb. 12 aufgetragene Erhitzungskurve *b*. Diese Faser wurde längere Zeit unter schwachem Druck gekocht, wodurch die Sinterungserscheinungen bedeutend schwächer in Angleichung an die normale Kurve zur Auswirkung kommen. Eine Verbesserung der Fasereigenschaften in dieser Richtung erscheint sehr aussichtsreich, Versuche darüber sind im Gange.

VI. Über Kristall und Schmelze in Cellulose.

Die Behandlung des Celluloseproblems wäre nicht vollständig, wenn die Kristallisation unberücksichtigt bliebe. Die Herausnahme der Cellulose und ihrer Derivate aus dem allgemeinen Rahmen der makromolekularen Stoffe wurde besonders durch das Auffinden von Röntgendiagrammen hervorgerufen, welche auf kristallähnliche Orientierung der Bausteine hinwiesen. Die mechanische und chemische Umsetzung zerstört oftmals die Kristallstruktur nicht, wodurch die Annahme eines submikroskopisch kristallinen Balementes, der so-nannten „Micelle“ günstig erschien (NÄGELI u. a.). Die Kristallisation von Flüssigkeiten mit fixierter Struktur soll in der folgenden Arbeit genauer erörtert werden, weshalb jetzt nur kurz auf dieses Thema eingegangen wird.

Es wurde eine Nitrocellulose durch Nitrierung von Baumwolle hergestellt, äußerlich blieben die Fasern erhalten, das Röntgendiagramm zeigte jedoch, daß die Nitrierung die Kristalle zerstört hatte, wie die amorphen Halos des Bildes bewiesen. Diese Wirkung

war zu erwarten, da die Faser nicht eingespannt nitriert wurde. Ein Teil der nitrierten Fasern wurde in Aceton gelöst, zu einem Film ausgegossen, und das Aceton entfernt. Die V/T -Kurven beider Präparate sind in Abb. 16 aufgetragen, die Kurve *a* bezieht sich auf die Faser, die Kurve *b* auf den Film. Die Einfriertemperatur ist bei beiden Proben vorhanden und völlig gleich, ein zu erwartender Befund, da in beiden Fällen ungeordnete Cellulose-Makromoleküle einmal in Film-, das andere Mal in Faserform vorkommen.

Zur weiteren Klärung des Kristallisationsproblems bei Cellulose diene der Hinweis, daß die Hydratcellulose in Abb. 1 auf dem Röntgenbild klar das Vorliegen einer kristallinen Phase erkennen ließ. Der Versuch einer Beschreibung soll nur kurz angedeutet werden: Native Cellulose wird von den Organismen mehr oder weniger kristallisiert aufgespeichert. Der Schmelzpunkt dieser Cellulose liegt verhältnismäßig hoch¹⁾. Mechanische oder chemische Eingriffe werden je nach der Stärke der Einwirkung die Kristalle mehr oder weniger zerstören, die Makromoleküle werden frei, es entsteht die Flüssigkeit mit fixierter Struktur. In diesem Zusammenhang sei auf die mechanische Bearbeitung der Cellulosefasern zur Papierherstellung verwiesen. Wird Papier quetschend mit stumpfen Messern vermahlen, dann quillt es in starkem Maße auf und verschleimt, das Produkt wird „schmierig“ genannt, totgemahlene Produkte verhornen schließlich, während das mit scharfen Messern bearbeitete Material „rösch“ bleibt. Die Kristalle der Cellulose werden also, die Deutung erscheint zwangsläufig, mechanisch zerquetscht, und die aus dem Kristallverband befreiten

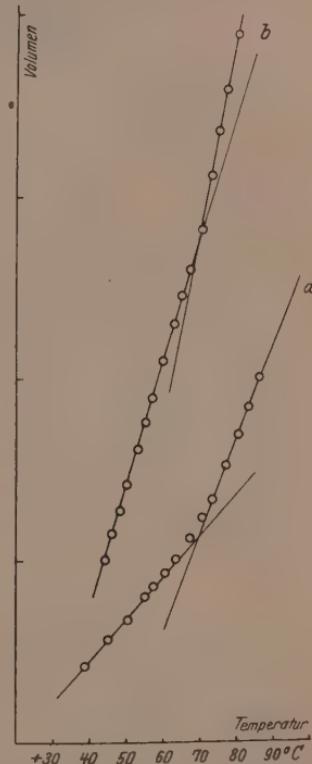


Abb. 16. Nitrierte Baumwolle bei Erhalt der Faserstruktur (*a*) und nach Auflösung zum Film ausgegossen (*b*). Volumenkurven.

¹⁾ Nähere Angaben in der folgenden Arbeit.

Makromoleküle können durch Solvathüllenbildung stark quellen, während die stärkeren Kohäsionskräfte des Kristallgitters ein Eindringen von fremden Molekülen bei Cellulose sehr erschweren, wenn nicht verhindern.

Die schon vorher angedeutete starke Kohäsion der Cellulosemakromoleküle bringt weitere Aufschlüsse über die Zerteilung derselben in verschiedenen Lösungsmitteln, wenn die Gedanken von P. A. THIESSEN über Kristall und Schmelze bei makromolekularen Stoffen Anwendung finden¹⁾. Auch in den Cellulosestoffen sind Kristall und Schmelze nebeneinander existent. Die größtmögliche kristalline native Cellulose verliert nun Anteile ihrer kristallinen Phase durch die Einwirkung der mechanischen Bearbeitung oder durch Lösungsmittel, die je nach der Stärke ihres Wirkens eine völlige Auflösung der Kristalle, einen Kristallbrei oder ähnliche Zwischenstufen hervorrufen, die auch sekundär infolge Rekristallisation bei mechanischer Verformung wieder durchlaufen werden können¹⁾. Als Micellen wären dann die Reste nicht aufgelöster oder regenerierter kristalliner Phase aufzufassen. Die unterschiedliche Viscosität der Cellulose in verschiedenartigen Lösungsmitteln findet durch die Annahme variiender Zusammensetzung von Kristall und Schmelze im Lösungsmittel eine weitere Klärung.

VII. Schluß.

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich hauptsächlich mit den „flüssigkeitsähnlichen oder amorphen“ Anteilen der Cellulose und ihrer Derivate, während in einer folgenden der kristalline Anteil einer genaueren Betrachtung unterzogen werden soll. Die Versuche lassen erkennen, warum Cellulose meistens von anderen makromolekularen Stoffen getrennt behandelt wird, zahlreiche durch die chemische Aktivität ihrer Mikroelemente verursachte Besonderheiten waren hierfür ausschlaggebend, doch läßt sich auch Cellulose im Rahmen der Flüssigkeiten mit fixierter Struktur betrachten, welcher die Eigenarten verhältnismäßig mühelos zu deuten gestattet.

Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und für wertvolle Hinweise.

¹⁾ P. A. THIESSEN, loc. cit.

Der Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina flüssiger Stoffe auf die Dampfdruckkurven ihrer binären Gemische¹⁾.

Erwiderung auf eine kürzlich erschienene Arbeit

von Herrn HERMANN FRAHM.

Von

Karl Fredenhagen.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 22. 12. 40.)

Die Ausführungen des Herrn FRAHM in der vorstehenden Arbeit beruhen auf einer Reihe von Überlegungsfehlern. Unter Verweisung auf Arbeiten von WO. OSTWALD, W. HALLER, E. A. GUGGENHEIM, R. H. FOWLER und eigene Ausführungen wird kurz dargelegt, daß sowohl die Thermodynamik wie die Kinetik erwarten lassen, daß die Dampfdruckkurven binärer Systeme von den Molvolumina der flüssigen Stoffe abhängen. Es wird zugleich darauf hingewiesen, daß dieser Volumeneinfluß nur in Ausnahmefällen ungestört zur Geltung kommen kann, weil die Bedingungen, daß die Moleküle der beiden miteinander vermischten Stoffe unter sich und gegeneinander gleiche Kräfte ausüben, nur in Ausnahmefällen mit der Bedingung vereinbar sein dürften, daß sie merklich verschiedene Molvolumina besitzen. Experimentelle Ergebnisse, besonders die Arbeiten von K. H. MEYER, bestätigen dies Ergebnis.

I. Die Ausführungen von Herrn FRAHM.

H. FRAHM sucht in der vorstehenden Arbeit von neuem den Nachweis zu führen, daß die gegenseitige Verdünnung den Dampfdruck der Komponenten nicht beeinflusse. Er behauptet: „Allein durch die gegenseitige Verdünnung wird keine Dampfdruckniedrigung hervorgerufen, erst die Mischung der Komponenten, der Energieaustausch durch Stoßwechselwirkung zwischen lösenden und gelösten Molekülen bedingt, wie in meiner früheren Arbeit²⁾ ausgeführt wurde, die Dampfdruckniedrigung.“

Diese Ausführungen beruhen auf einer Verkennung sowohl der theoretischen Zusammenhänge wie der experimentellen Erfahrung. In jedem Lehrbuch der Thermodynamik wird eingehend dargelegt, daß eine Vermischung ohne Entropieänderung, d. h. ohne Änderung der Dampfdrucke der Komponenten erfolgen kann, und daß dies

¹⁾ Frühere diesbezügliche eigene Arbeiten siehe K. FREDENHAGEN und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 51 I; **43** (1939) 439 II; **46** (1940) 313 III; **47** (1940) 291 IV. ²⁾ H. FRAHM, Z. physik. Chem. (A) **184** (1939) 399.

stets dann der Fall ist, wenn die Vermischung ohne Änderung der von den einzelnen Komponenten eingenommenen Volumina, d. h. ohne gegenseitige Verdünnung, erfolgt. Auf der anderen Seite aber wird bewiesen, daß eine gegenseitige Verdünnung, d. h. eine Vermischung mit Änderungen der Volumenkonzentrationen, stets mit einer dem Verdünnungsverhältnis entsprechenden Dampfdruckverminderung der Komponenten verbunden ist. Da ein Energieaustausch durch Stoßwechselwirkung zwischen den Komponenten aber in jedem Falle stattfindet, gleichgültig, ob der Vermischungsvorgang mit oder ohne Änderung der Volumenkonzentrationen erfolgt, so ist hiermit auch eindeutig bewiesen, daß die Dampfdruckerniedrigungen ihre Ursache allein in den Verdünnungen haben. Hierbei ist vorausgesetzt, daß bei der Vermischung keine Wärmetönungen auftreten, da sonst die durch diese bedingten Dampfdruckverminderungen zusätzlich berücksichtigt werden müssen. In meiner Arbeit III habe ich diese Fragen auf den Seiten 314 bis 322 eingehend erörtert.

Kinetische Überlegungen führen zu dem gleichen Ergebnis.

Da sich Herr FRAHM auf die „Kinetische Theorie der Wärme“ von K. F. HERZFELD¹⁾ bezieht, sei der zur Ableitung des RAOULTSchen Gesetzes führende Gedankengang kurz wiedergegeben. Vorbedingung für die Gültigkeit des RAOULTSchen Gesetzes ist die Erfüllung der beiden folgenden Voraussetzungen:

1. Die Moleküle *A* und *B* müssen unter sich und gegeneinander die gleichen Kräfte ausüben, so daß bei der Vermischung keine Änderungen der energetischen Verhältnisse eintreten, denen das einzelne Molekül unterliegt.

2. Die Moleküle *A* und *B* müssen ihre Plätze zu gleichberechtigten Anordnungen tauschen können, d. h. die einzelnen Moleküle müssen in alle Teile des makroskopischen Raumes gleich oft hineinkommen, ohne sich gegenseitig zu stören.

Wenn man zwei Stoffe *A* und *B*, welche diesen Voraussetzungen genügen, bei gegebenem äußerem Druck miteinander vermischt, so wird die Zahl der den Molekülen *A* zur Verfügung stehenden Plätze infolge der eintretenden Verdünnung von n_1 auf $n_1 + n_2$ vermehrt. Dieser Verdünnung, d. h. der Vergrößerung des einem Mol *A* zur Verfügung stehenden Raumes im Verhältnis $n_1 + n_2 / n_1$, entspricht eine Erniedrigung des Dampfdruckes im Verhältnis $n_1 / n_1 + n_2$, d. h. das

¹⁾ K. F. HERZFELD, „Kinetische Theorie der Wärme“ Band III, 2 von Müller-Pouilletts Lehrbuch der Physik. 11. Aufl. Braunschweig 1925.

RAOULTSche Gesetz. Die mikroskopischen Volumina, die den Molekülen in Wirklichkeit zur Verfügung stehen, sind hierbei den makroskopischen Volumina proportional.

Auf die Folgerungen, die sich ergeben, wenn die Voraussetzungen 1 und 2 nicht erfüllt sind, werde ich später zurückkommen. Hier sei zunächst festgestellt, daß auch die Kinetik die bei der Vermischung indifferenter Stoffe eintretenden Dampfdruckerniedrigungen auf gegenseitige Verdünnung zurückführt.

Da Herr FRAHM diesen Sachverhalt bestreitet, muß er die Dampfdruckerniedrigungen auf einem anderen Wege erklären, und um vollständig zu sein, will ich auf diesen Gedankengang eingehen. Im Gegensatz zu den Ausführungen seiner ersten Arbeit gibt H. FRAHM jetzt zu, daß die Zahl der Lösungsmittelmoleküle pro cm^3 durch die Verdünnung geringer wird. Er betont sogar, daß infolge der Vermischung „das einem Molekül zur Verfügung stehende Volumen entsprechend vergrößert wird“, und behauptet dann weiter, und hier beginnt sein neuer Gedankengang, daß mit dieser Vergrößerung des Gesamtvolumens eine im gleichen Verhältnis stehende Zunahme der potentiellen Energie, d. h. eine Abnahme der Verdampfungsarbeit, verbunden sei, und daß die Dampfdruckerniedrigungen erst eine Folge der hierdurch bewirkten Veränderungen der Verdampfungswärmen seien.

Wenn Herr FRAHM mit diesen Ausführungen die zwischen den Molekülen vorhandenen Kräfte als potentielle Schwingungsenergie zu deuten sucht, so will ich hierauf nicht weiter eingehen, sondern nur aussprechen, daß ein solcher Versuch nach meiner Ansicht kaum zu einer Vertiefung unserer Kenntnisse über die zwischenmolekularen Kräfte flüssiger Stoffe führen dürfte. Wir müssen jedoch auf die Folgerungen eingehen, welche sich ergeben, wenn man mit Herrn FRAHM die Dampfdruckerniedrigungen auf Änderungen der Verdampfungswärmen zurückzuführen versucht. Ich hebe folgende Punkte hervor:

1. Einer Abnahme der Verdampfungswärmen entspricht nicht, wie Herr FRAHM ausführt, eine Abnahme, sondern im Gegenteil eine Vergrößerung der Dampfdrücke.

2. Die thermodynamische sowie die kinetische Theorie der binären Gemische zeigen im Gegensatz zu den FRAHMSchen Anschauungen, daß das RAOULTSche Gesetz nur gelten kann, wenn die Verdampfungswärmen bei der Vermischung nicht verändert werden.

Veränderungen der Verdampfungswärmen werden aber um so weniger erfolgen, je mehr die miteinander vermischten Stoffe einander chemisch und physikalisch ähnlich sind (optische Isomere). Das RAOULTSche Gesetz ist daher bei derartigen Gemischen erfahrungsgemäß am besten erfüllt¹⁾.

3. Die Berechnung der Dampfdruckerniedrigungen aus den Siedepunktserhöhungen nach den VAN 'T HOFFSchen Formel hat zur Voraussetzung, daß die Verdampfungswärme des Lösungsmittels in der Lösung unverändert ist.

4. Bei idealen Gasen und ihren Mischungen sind zwischenmolekulare Kräfte, potentielle Energien oder Verdampfungswärmen überhaupt nicht vorhanden, trotzdem aber liefern gerade sie das Schulbeispiel für eine ideale Erfüllung des RAOULTSchen Gesetzes.

Da Herr FRAHM überdies auch gar keinen Versuch macht, nachzuweisen oder zu begründen, daß die Verdampfungswärmen tatsächlich verändert werden, können wir wohl feststellen, daß sein ganzer Gedankengang auf Überlegungsfehlern beruht.

Herr FRAHM sucht weiter zu beweisen, daß bei der Vermischung flüssiger Stoffe die von ihnen eingenommenen Molvolumina keinen Einfluß auf die Größe der Dampfdruckerniedrigungen haben können. Er verweist darauf, daß bei den Lösungen der aliphatischen Alkohole in Wasser im Gebiet hinreichender Verdünnung die gleichen molekularen Gefrierpunkterniedrigungen resultieren, obwohl die Molvolumina dieser Alkohole recht verschieden sind. Dieses Ergebnis würde aber nur beweisend sein, wenn bei der Lösung der Alkohole in Wasser weder Volumen- noch Energieänderungen eintreten würden. Da aber gerade bei den Lösungen der Alkohole in Wasser beträchtliche Volumen- und Energieänderungen auftreten, so sind die von Herrn FRAHM herangezogenen Beispiele in keiner Weise beweisend, worauf wir nochmals zurückkommen müssen.

II. Der Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina auf die Dampfdruckkurven.

Ich bedaure, daß ich auf die Ausführungen von Herrn FRAHM eingehen mußte, aber aus Gründen, auf die ich hier nicht weiter eingehen kann, blieb mir nichts anderes übrig. Damit aber die Diskussion nicht rein negativ bleibt, möchte ich meinerseits kurz darlegen, was wir bis heute über den Einfluß der Verschiedenheit der

¹⁾ J. TIMMERMANS, *Les solutions concentrées*. Paris 1936.

Molvolumina flüssiger Stoffe auf die Dampfdruckkurven binärer Systeme aussagen können. Wegen weiterer Einzelheiten und näherer Begründungen verweise ich auf die Arbeiten von Wo. OSTWALD¹⁾, W. HALLER²⁾, E. A. GUGGENHEIM³⁾, R. H. FOWLER und G. S. RUSHBROOKE⁴⁾, K. H. MEYER⁵⁾ sowie auf meine eigenen Ausführungen.

Damit ein Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina auf den Verlauf der Dampfdruckkurven ungestört zur Geltung kommen kann, muß vorausgesetzt werden, daß bei der Vermischung weder Volumen- noch Energieänderungen stattfinden, da sich sonst die hierdurch bedingten Einflüsse überlagern.

Sowohl bei thermodynamischer wie bei kinetischer Behandlungsweise kann man völlig eindeutige Ergebnisse nur für Gemische idealer Gase ableiten. Bei anderen Systemen muß man den Anschluß an das Verhalten der Gasmischungen zu gewinnen suchen. Thermodynamisch gewinnt man diesen Anschluß durch den PLANCKSchen Idealprozeß, der Verwandlung der flüssigen Systeme in ideale Gasphasen unter der Voraussetzung, daß die in den flüssigen Lösungen vorhandenen Molarten und Molzahlen unverändert erhalten bleiben.

Wenn man den PLANCKSchen Idealprozeß auf flüssige Mischungen von Stoffen mit gleichen Molvolumina anwendet, so gelangt man für diese zur Gültigkeit des RAOULTSchen Gesetzes. Anders aber ist es bei der Anwendung auf flüssige Stoffe mit verschiedenen Molvolumina. Man übersieht dies am besten, wenn man die Stoffe vor der Vermischung unter Beibehaltung der von ihnen eingenommenen Volumina in ideale Gasphasen verwandelt und dann die entstandenen Gase miteinander vermischt. Alsdann enthalten gleiche Volumina der miteinander zur Vermischung gelangenden Gase nicht mehr gleiche Molzahlen, sondern die in der Volumeinheit vorhandenen Molzahlen stehen zueinander im umgekehrten Verhältnis wie die Molvolumina der flüssigen Stoffe. Da die Entropieänderungen idealer Gase nur vom Anfangs- und Endvolumen abhängen, erhält man demnach für die Dampfdruckerniedrigungen die folgenden Gleichungen⁶⁾:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_2 v_B^0}{n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0}, \quad \frac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} = \frac{n_1 v_A^0}{n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0}.$$

¹⁾ Wo. OSTWALD, Kolloid-Z. **46** (1928) 259. ²⁾ W. HALLER, Kolloid-Z. **56** (1931) 257; **78** (1937) 341. ³⁾ E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 151. ⁴⁾ R. H. FOWLER und G. C. RUSHBROOKE, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 1272. ⁵⁾ K. H. MEYER, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 383. ⁶⁾ K. FREDENHAGEN, Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 30.

Hierin bedeuten v_A^0 und v_B^0 die Molvolumina der reinen Stoffe, von denen voraussetzungsgemäß angenommen wird, daß sie in der Lösung unverändert erhalten bleiben.

Für den Fall gleicher Molvolumina sind diese Gleichungen identisch mit dem RAOULTSchen Gesetz. Abb. 1 gibt die nach diesen Gleichungen berechneten Dampfdruckkurven der Stoffe A und B, wobei p_A^0 und p_B^0 gleich 1 gesetzt sind. Außer den RAOULTSchen Geraden, die sich für $v_A^0 = v_B^0$ ergeben, sind die Dampfdruckkurven eingezeichnet, die sich ergeben, wenn $v_A^0 = 4 v_B^0$.

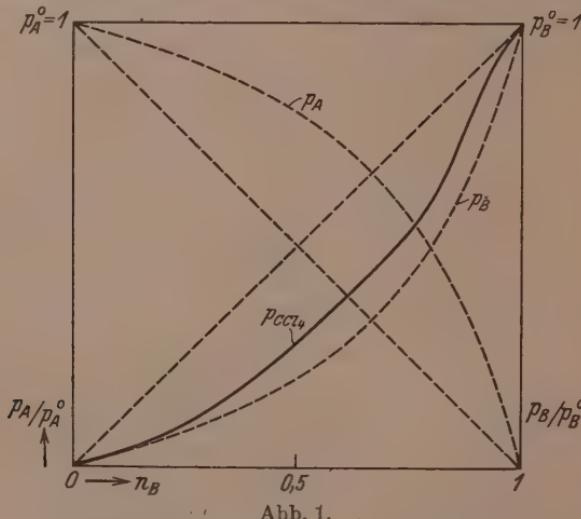


Abb. 1.

- Dampfdruckkurven p_A und p_B berechnet für $v_A^0 = v_B^0$.
- - - Dampfdruckkurve des CCl_4 in dem System Thapsiasäure-dioylester-Tetrachlorkohlenstoff.

Bei kinetischer Betrachtungsweise muß man außer der allgemeinen Bedingung, daß die Moleküle unter sich und gegeneinander die gleichen Kräfte ausüben, als Grundlage für die Ableitung des RAOULTSchen Gesetzes die Voraussetzung machen, daß die Moleküle A und B ihre Plätze zu gleichberechtigten Anordnungen vertauschen können. Diese Voraussetzung ist in den beiden folgenden Fällen erfüllt:

1. bei Gemischen idealer Gase, bei denen die Volumina der Moleküle gegenüber dem Gesamtvolume vernachlässigt werden können, und
2. kondensierten Systemen, sofern die Moleküle Kugelgestalt und gleiche Molvolumina haben.

Bei flüssigen Stoffen mit ungleichen Molvolumina ist die Bedingung der Vertauschbarkeit der Moleküle nicht mehr erfüllt, und zwar um so weniger, je mehr die Moleküle in Raumerfüllung und räumlicher Gestalt voneinander abweichen.

Die kinetische Behandlung führt also ebenso wie die thermodynamische zu dem Ergebnis, daß ein Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina unbedingt zu erwarten ist. Bei dem Versuch der quantitativen Auswertung stößt man jedoch auf Schwierigkeiten, die in den folgenden Momenten liegen¹⁾:

1. Wegen des Verhältnisses der wahren Raumerfüllung der Moleküle zum Gesamtvolumen ist es nicht ohne weiteres möglich anzugeben, um welchen Faktor die gegenseitige Vertauschbarkeit verändert ist.

2. Diese Frage ist aber noch schwieriger zu beantworten, weil hierbei nicht nur die Raumerfüllung der Moleküle, sondern ebenso ihre räumliche Gestalt, ihre Konfiguration, berücksichtigt werden muß.

3. Das Molvolumen eines flüssigen Stoffes ist nur unter der Voraussetzung definiert, daß seine Moleküle allseitig von Molekülen gleicher Art umgeben sind, und es fragt sich, wie weit das hierdurch bedingte Molvolumen in Mischungen mit anderen Molekülarten erhalten bleibt.

4. Außerdem aber kommt noch hinzu, daß es fraglich ist, ob die Grundvoraussetzung, unter der allein der Einfluß der Molvolumina ungestört zur Geltung kommen kann, daß nämlich die Moleküle *A* und *B* unter sich und gegeneinander die gleichen Kräfte ausüben, überhaupt streng erfüllt sein kann, wenn die Moleküle verschiedene Molvolumina besitzen.

Man könnte nun daran denken, diese Fragen einfach dadurch zu beantworten, daß man Beispiele aus der Erfahrung heranzieht. Hier zeigt sich zunächst, daß es auch unter den chemisch indifferenten Stoffen kaum Stoffpaare gibt, bei deren Vermischung keine Wärmetönungen auftreten. Die durch die Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte bedingten Dampfdruckänderungen sind aber, wie ich verschiedentlich hervorgehoben habe²⁾, so erheblich, daß sie die durch den Volumeneinfluß bedingten Wirkungen leicht kompensieren oder sogar übertreffen können. E. A. GUGGENHEIM³⁾, der die Frage des

¹⁾ Siehe hierzu auch K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 237. ²⁾ K. FREDENHAGEN, Aufbau einer Theorie der Lösungen III, S. 346. ³⁾ E. A. GUGGENHEIM, loc. cit.

Einflusses der Molvolumina eingehend untersucht hat, kommt zu dem Ergebnis, daß das vorliegende experimentelle Material zu einer Entscheidung nicht ausreichend ist, und daß es erwünscht sei, Gemische mit stark voneinander abweichenden Molvolumina zu untersuchen.

Ich meinerseits habe darauf hingewiesen, daß bei chemisch ähnlichen Stoffen größere Molvolumina in der Regel mit kleineren zwischenmolekularen Kräften verbunden sind, und daß hierdurch der Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina weitgehend kompensiert werden kann.

Dies könnte z. B. der Fall sein in den Fällen, in denen bei der Vermischung chemisch indifferenter Stoffe von verschiedenen Molvolumina die Mischungswärmen im mittleren Mischungsbereich durch Null gehen und teils positiv, teils negativ sind. Negative Wärmetönungen würden in dem Gebiet auftreten, in dem der Stoff mit dem kleineren Molvolumen überwiegt und umgekehrt. Das vorliegende experimentelle Material ist leider zu lückenhaft und ungenau, als daß man aus ihm berechtigte Schlüsse ziehen könnte.

Im Laufe der letzten Jahre hat K. H. MEYER¹⁾ eingehende experimentelle Untersuchungen ausgeführt und Beispiele gefunden, in denen der Volumeneinfluß merklich zur Geltung zu kommen scheint. Ich erwähne besonders die Dampfdruckkurve des Tetrachlorkohlenstoffes in dem System Thapsiasäuredioylester—Tetrachlorkohlenstoff, die in Abb. 1 ausgezogen eingezeichnet ist. Man sieht, daß diese Kurve im wesentlichen einer Dampfdruckkurve entspricht, welche resultieren würde, wenn das Molvolumen des Esters das etwa 3,5 fache des Molvolumens des Tetrachlorkohlenstoffes betragen und der Volumeneinfluß völlig ungestört zur Geltung kommen würde.

Da nun aber das Molvolumen des Esters, der nach den Angaben von K. H. MEYER²⁾ bei einem Molekulargewicht von 786,78 eine Dichte von 0,8676 hat, etwa das 10fache des Molvolumens von Tetrachlorkohlenstoff beträgt, liegt hier keineswegs eine quantitative Übereinstimmung vor, sondern der Volumeneinfluß müßte erheblich größer sein. Obwohl K. H. MEYER dieses System als athermisch bezeichnet, ist hier vielleicht doch noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß bei der Mischung geringe negative Wärmetönungen auftreten, welche nicht unberücksichtigt bleiben dürften.

¹⁾ K. H. MEYER, loc. cit. ²⁾ K. H. MEYER und M. LÜHDEMANN, Helv. chim. Acta **18** (1935) 307.

Die im Gebiet geringer Konzentration des Esters beobachtete Annäherung an das RAOULTSche Gesetz könnte dadurch bedingt sein, daß dem Ester in diesem Gebiet ein kleineres Molvolumen als im reinen Zustand zukommt. Vielleicht aber handelt es sich auch um Meßfehler, da sonst negative Mischungswärmen auftreten müßten, während, wie schon erwähnt, der Vermischungsvorgang ohne Wärmetönung verlaufen soll.

Ein mit genügender Sorgfalt untersuchtes System von Stoffen mit sehr verschiedenen Molvolumina, in dem die Dampfdruckkurven beider Komponenten gemessen wurden, liegt bis heute nicht vor. Daß man bei flüssigen Systemen mit einem Einfluß der verschiedenen Molvolumina rechnen muß, ist aber unzweifelhaft. Fälle, in denen der Volumeneinfluß ungestört zur Geltung kommt, werden jedoch außerordentlich selten sein. Im allgemeinen wird man damit rechnen müssen, daß sich Einflüsse überlagern, die durch chemische Affinitäten und zwischenmolekulare Kräfte bedingt sind. Bei dem von K. H. MEYER in der gleichen Arbeit untersuchten System Toluol—Kautschuk bin ich z. B. der Ansicht, daß man hier zur Erklärung nicht ohne Heranziehung von chemischen Anlagerungskräften auskommen dürfte.

Schluß.

Wir sehen also, daß sowohl die Thermodynamik wie die Kinetik zu dem Ergebnis führen, daß Volumeneinflüsse zu erwarten sind, und daß hierfür auch in der Erfahrung Bestätigungen vorliegen. Es muß freilich berücksichtigt werden, daß dieser Einfluß nur bei solchen Systemen ungestört zur Geltung kommen kann, welche der Bedingung der Volumen- und Energieadditivität streng genügen. Bei indifferenten Stoffpaaren mit gleichen zwischenmolekularen Kräften wird die freie Energie des Stoffes mit dem kleineren Molvolumen stärker, die des anderen aber weniger erniedrigt als dem Molenbruch entspricht. Die Dampfdruckkurve des Stoffes mit dem kleineren Molvolumen muß deshalb unterhalb, die des anderen dagegen oberhalb der RAOULTSchen Geraden liegen.

Greifswald, den 20. Dezember 1940.

Über sterische Hinderung¹⁾.

Von

Ilse Lore Gauditz.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

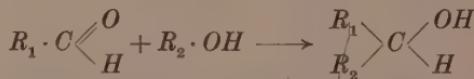
(Eingegangen am 23. 1. 41.)

Messungen der Halbacetalbildung in Heptanlösungen lassen, bei starker Variation der Alkohole, den Einfluß der Molekülgestalt erkennen.

I.

Die sterische Hinderung²⁾ ist in der organischen Chemie³⁾ seit langem praktisch ein bekannter Begriff. Die Versuche, die sterische Hinderung mit den sie bedingenden Eigentümlichkeiten der Molekülgestalt in Verbindung zu bringen und eine Maßzahl für sie zu finden, haben jedoch — trotz der Bedeutung dieser Erscheinung für die Chemie — noch keineswegs zu endgültigen Ergebnissen geführt. Um solche zu erhalten, sind eine Reihe von Reaktionen untersucht worden²⁾, von denen hier vor allem die Untersuchungen an den Alkoholen erörtert werden sollen.

Speziell von HEROLD und WOLF⁴⁾ wurde am Beispiel der Alkohole versucht, Aufklärung über den Zusammenhang zwischen sterischer Hinderung und Molekülgestalt zu erhalten, und zwar durch Messung der Halbacetalbildung in der Annahme, daß in ihr, dargestellt durch das Schema



¹⁾ Hallenser Diplom-Arbeit. ²⁾ Siehe W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Band 2 (Leipzig 1935), S. 222ff. Eine Aufspaltung dieses Begriffes in die Untergruppen der sterischen Abschirmung und der sterischen Hinderung im engeren Sinn, auf die in Teil IV zurückgegriffen werden wird, geben K. L. WOLF, W. HEROLD und O. FUCHS, siehe Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6 I B (Leipzig 1935), S. 430ff. ³⁾ Daß man den Begriff der sterischen Hinderung vorwiegend in der organischen Chemie diskutiert, hat seinen Grund darin, daß hier durch die vielen Variationsmöglichkeiten bei ein und demselben Typus einer Verbindung die feineren Mittel zur Abstufung der Molekülgestalt gegeben sind. ⁴⁾ W. HEROLD und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) 12 (1931) 194ff.

eine einfache bimolekulare Reaktion vorläge. Sie fanden dabei die in Tabelle 1 zusammengestellten Resultate hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen der Molekülgestalt und der Lage des Gleichgewichtes.

Tabelle 1¹⁾). Lage des Gleichgewichtes.

(Aldehydanfangskonzentration 0·1618 Mol/l.)

	Acetalaldehyd		Propionaldehyd		Butyraldehyd		<i>i</i> -Butyraldehyd	
	% Alde-	% Halb-	% Alde-	% Halb-	% Alde-	% Halb-	% Alde-	% Halb-
	hyd	acetal	hyd	acetal	hyd	acetal	hyd	acetal
Wasser	34	66	41	59	45	55	52	58
Methanol	3·5	96·5	5·0	95	5·2	94·8	10·4	89·6
Äthanol	8·6	91·4	10·8	89·2	13·0	87	18·6	81·4
Propanol	8·5	91·5	12·4	87·6	14·8	85·2	19·3	80·7
Butanol	9·0	91	12·7	87·3	14·8	85·2	19·2	80·8
<i>i</i> -Propanol	28·5	71·5	42	58	42	58	58	42
<i>t</i> -Butanol	—	—	88. ± 3	12 ± 3	—	—	—	—
Cyclopentanol	—	—	23·4 ± 3	76·6 ± 3	—	—	—	—

Da die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe selbst — wie auch die der Carbonylgruppe — durch Variation der mit ihr verbundenen Kohlenwasserstoffreste nicht oder nur unwesentlich beeinflußt werden dürfte, kann man den in den obigen Ergebnissen deutlich zum Ausdruck kommenden Gang — sowohl bei Variation des Kohlenwasserstoffrestes am Alkohol wie auch des Aldehyds — als durch den Einfluß der Molekülgestalt auf die Halbacetalbildung bedingt ansehen.

Die weitere Untersuchung der obigen Reaktion zeigte jedoch²⁾, daß die Reaktion in den unverdünnten Alkoholen keineswegs eine

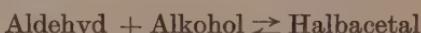
¹⁾ Die Werte der Tabelle 1 sind der Diss. VOLKERT, Kiel 1933, entnommen. Der Wert für Cyclopentanol wurde in einer orientierenden Messung neu ermittelt. Die Aldehydanfangskonzentration (im unverdünnten Alkohol) war wieder 0·1618 Mol/l. Die hier angegebenen Prozent Halbacetal im Gleichgewicht beziehen sich auf die Menge, die bei vollständigem Umsatz vorläge und die — entsprechend einer Aldehydanfangskonzentration von 0·1618 Mol/l — einer Halbacetalendkonzentration von 0·1618 Mol/l entspräche. Sie errechnen sich durch Subtraktion des Aldehydgleichgewichtswertes von 100. ²⁾ W. HEROLD und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) 12 (1931) 165ff. G. VOLKERT, Diss. Kiel 1933. G. BUTHMANN, Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 100. K. L. WOLF und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 61ff.

einfache bimolekulare Reaktion darstellt, und zwar wohl in erster Linie deshalb, weil die Alkohole stark zu Übermolekülbildung¹⁾ (Assoziation) neigen. Aus diesem Grunde sind die aus den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen in Hinsicht auf die sterische Hinderung gezogenen Schlüsse nicht so eindeutig wie ursprünglich erwartet wurde.

Nachdem inzwischen die Art der Übermolekülbildung der Alkohole hinreichend geklärt ist²⁾, erscheint es möglich, die Frage nach dem Wesen der Halbacetalbildung und der durch Eigentümlichkeiten der Molekülgestalt bedingten sterischen Hinderung erneut zu stellen. Als erste Teilfrage soll in diesem Zusammenhang die Frage behandelt werden, ob bei Ausschluß der Übermolekülbildung der Alkohole der Einfluß der Molekülgestalt in ähnlicher Weise hervortritt wie in Tabelle 1.

II.

Die in Tabelle 1 angeführten Ergebnisse der Gleichgewichtsmessung der Reaktion



sind erhalten worden aus Untersuchungen an — zu Beginn der Umsetzung in bezug auf den Aldehyd 0'1618 mol. — Lösungen von Aldehyden in unverdünnten Alkoholen. Unter diesen Bedingungen ist der Alkohol sehr stark assoziiert. Diese Assoziation wurde bei den neuen Messungen dadurch ausgeschaltet, daß Alkohol (und Aldehyd)³⁾ in dem in die Reaktion nicht eingehenden Lösungsmittel Heptan gelöst wurden, wobei die Konzentration so gewählt war, daß nicht nur der Aldehyd, sondern auch der Alkohol nach Ausweis der in Anmerkung 2 (S. 230) genannten Untersuchungen schon weitgehend in monomolekularer Verteilung vorlag:

Es wurden nämlich gleiche Mengen von 0'4 mol. Lösungen von Aldehyd und von den in Tabelle 2 aufgeführten Alkoholen zusammengegeben, so daß das reagierende System zu Beginn der Reaktion immer sowohl in bezug auf den Aldehyd als auf den Alkohol 0'2 mol. war. Außerdem konnte durch den Übergang zu Lösungen in Heptan die Untersuchung ausgedehnt werden auf einige wegen ihres sterischen

¹⁾ K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1927) 237ff.
CHR. HENNINGS, Diss. Kiel 1935. E. STEURER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 101ff. ²⁾ K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 287ff. ³⁾ Die Aldehyde neigen ohnehin nur schwach zur Übermolekülbildung.

Baues hier interessierende, bei Zimmertemperatur feste Alkohole, die kürzlich in ähnlichem Zusammenhang von W. HÜCKEL und I. SCHNEIDER¹⁾ untersucht worden sind.

Die Untersuchungen wurden durch Messung der Ultraviolettabsorption in der früher angegebenen Weise²⁾ ausgeführt mit einem Quarzspektrographen für Chemiker von der Firma Zeiß nach der Methode der rotierenden Sektoren, mit HÜFNER-Rhombus und Küvettensatz nach SCHEIBE. Als Lichtquelle diente ein Eisen-Kupferbogen von der Abmessung des Normal-Eisenbogens. Die Spektren wurden aufgenommen auf Agfa-Ultra-Spezialplatten, die gleichmäßig belichtet und gleich lange entwickelt wurden. Konzentration der Lösungen siehe oben; Meßtemperatur etwa 18° C.

Der Propionaldehyd wurde „pro analysi“ von Kahlbaum bezogen und durch fraktionierte Destillation solange gereinigt, bis die Reinheitsprüfung nach dem von HEROLD und WOLF²⁾ angegebenen Verfahren durch die gemessene Halbwertszeit der Halbacetalbildung von 27 Minuten den höchsten Reinheitsgrad ergab.

Die Reinigung der Alkohole geschah in der ebenfalls bei HEROLD und WOLF²⁾ angegebenen Weise. Menthol war hinreichend rein; Borneol („pro analysi“ von Kahlbaum bezogen) wurde aus optisch reinem Heptan umkristallisiert.

Bei drei Systemen wurde neben dem Gleichgewicht auch die Geschwindigkeit der Halbacetalbildung gemessen; sie wurde trotz der geringeren Alkoholkonzentration wesentlich größer gefunden als in den unverdünnten Alkoholen (Propionaldehyd + Methanol und Propionaldehyd + Propanol mindestens 15 bis 20 mal!).

Für die Lage der Gleichgewichte wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 2. Lage des Gleichgewichtes in Heptan.
(Aldehydanfangskonzentration 0·2 Mol/l.)

Propionaldehyd mit	$\log k_{\text{Maximum}}$ beim Gleichgewicht	% Aldehyd im Gleichgewicht	% Halbacetal im Gleichgewicht
Methanol	1·08 ± 0·01	67 ± 1·5	33 ± 1·5
Äthanol	1·14 ₆ ± 0·005	78 ± 1·5	22 ± 1·5
Propanol	1·15 ± 0·02	79 ± 3	21 ± 3
Butanol	1·16 ± 0·01	81 ± 2	19 ± 2
Cyclopentanol . .	1·18 ₅ ± 0·005	86 ± 1	14 ± 1
Borneol	1·19 ₆ ± 0·005	88 ± 1	12 ± 1
<i>t</i> -Propanol	1·21 ± 0·01	91 ± 2	9 ± 2
Cyclohexanol . . .	1·21 ± 0·01	91 ± 2	9 ± 2
Menthol	1·21 ₆ ± 0·005	92 ± 1	8 ± 1
<i>t</i> -Butanol	1·25 ± 0·01	100 ± 2	0 ± 2

¹⁾ W. HÜCKEL und I. SCHNEIDER, Z. physik. Chem. (B) 47 (1940) 227ff.

²⁾ W. HEROLD und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) 12 (1931) 165ff.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Messungen in unverdünntem Alkohol (Tabelle 1) mit denen in verdünnten Lösungen (Tabelle 2) — bei annähernd gleicher Aldehydanfangskonzentration — zeigt deutlich (siehe auch Abb. 1), daß in beiden Fällen der Einfluß der Molekülgestalt sich in gleicher Weise äußert:

Wieder ist der Sprung vom Methanol zum Äthanol recht merklich, während eine weitere Kettenverlängerung keine großen Effekte mehr ergibt. Verzweigung in α -Stellung bewirkt, wie die Messungen an *i*-Propanol und *t*-Butanol zeigen,

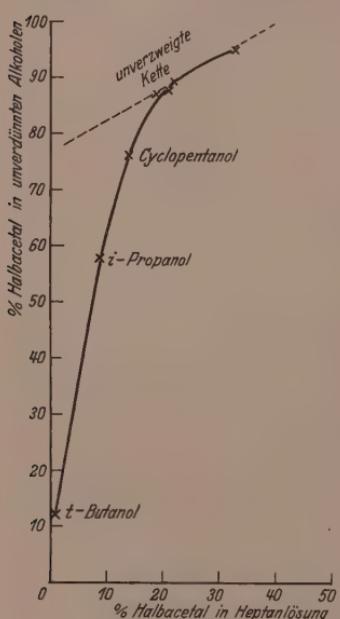


Abb. 1.

Ob bei diesen beiden Alkoholen die etwas höheren Werte auf die geringe Ringspannung zurückzuführen sind, muß offen bleiben. So unwahrscheinlich dies einerseits erscheint, so spricht doch auch das Verhalten von Campher und Cyclopentanon für diese Auffassung³⁾. Das Menthol, das in α -Stellung neben der CH_2 -Gruppe eine stärker verzweigte große Gruppe enthält, fügt sich mit seiner geringen Halbacetalbildung ebenfalls seinem Bau entsprechend in die Reihe ein.

¹⁾ P. HERTE, Diss. Halle 1939.

²⁾ Siehe Anm. 1 und 2, S. 230.

³⁾ H. L. DONLE und G. VOLKERT, Z. physik. Chem. (B) 8 (1930) 61ff.

III.

In der gleichen Reihenfolge wie bei der Halbacetalbildung äußert sich der Einfluß der Molekülgestalt in der Reihe der homologen Alkohole mit unverzweigter Kette auch in Größe und Konzentrationsabhängigkeit der Molekulargewichte (siehe z. B. die in Anmerkung 2, S. 230, genannte Arbeit), der Orientierungspolarisation¹⁾, der Mischungswärmen²⁾ und der Raumbeanspruchung³⁾ sowie in der Beeinflussung der Lage der Ultraviolettabsoption von in Alkoholen gelösten Ketonen durch die Alkohole⁴⁾ und in der Reihenfolge, wie stark die Alkohole die Anlagerung von Diazomethan an Ketone (in homogener Katalyse)⁵⁾ beeinflussen.

Verzweigung in α -Stellung wirkt sich auch hier generell sehr stark aus⁶⁾. Doch entsteht, da *t*-Butanol (und wohl auch *i*-Propanol) sich hinsichtlich der Übermolekülbildung nicht nur quantitativ, sondern sogar qualitativ anders verhält als die Alkohole mit unverzweigter Kette⁷⁾, die Frage, ob sich bei Alkoholen mit Kettenverzweigung nicht mehrere Einflüsse überlagern. In diesem Falle dürfte wohl — an Stelle einer allgemeinen sterischen Hinderung im Sinne W. HÜCKELS — die in der in Anmerkung 2 auf S. 228 ebenfalls genannten Arbeit von WOLF, HEROLD und FUCHS gemachte Aufspaltung in „sterische Abschirmung“ und eine spezielle „sterische Hinderung“ zum Ausdruck kommen.

Um diese Aufspaltung quantitativ zu fassen, muß auf die Geschwindigkeitskonstante k_2 der bimolekularen Reaktion zurückgegriffen werden. Es ist für eine bimolekulare Reaktion vom Typus

¹⁾ H. HARMS, Diss. Würzburg 1937. K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237ff. CHR. HENNINGS, Diss. Kiel 1935. W. HÜCKEL, und I. SCHNEIDER, Z. physik. Chem. (B) **47** (1940) 227ff. ²⁾ K. L. WOLF, H. PAHLKE und K. WEHAGE, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 1ff. H. FRAHM, Diss. Würzburg 1937. K. MERKEL, Diss. Halle 1940. ³⁾ H. HARMS, Diss. Würzburg 1937. K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237ff. CHR. HENNINGS, Diss. Kiel 1935. ⁴⁾ G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1406. K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **2** (1928) 39ff.

⁵⁾ H. MEERWEIN und H. BURNELEIT, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1840.

⁶⁾ Siehe Anmerkung 2, S. 230 und 1, S. 233. ⁷⁾ K. L. WOLF, H. DUNKEN und K. MERKEL, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 287ff. *t*-Butanol bildet lediglich vierzählige Übermoleküle, während in den Alkoholen mit gestreckter Kette alle Zähligkeiten von 1 an aufsteigend vorkommen.

$A + B \rightarrow C$ die Reaktionsgeschwindigkeit (Verbrauchsgeschwindigkeit des Aldehyds) gegeben zu

$$-\frac{dN_A}{dt} = 1/g \cdot s \cdot e^{-A/RT} \cdot c_A \cdot c_B [\text{Moleküle/cm}^3 \text{ sec}] \quad (1)$$

oder

$$-\frac{dc_A}{dt} = 1/g \cdot s/N_L \cdot e^{-A/RT} \cdot c_A \cdot c_B = k_2 \cdot c_A \cdot c_B [\text{Mol/cm}^3 \text{ sec}]. \quad (2)$$

Darin bedeuten:

N_A die Anzahl Moleküle Aldehyd im cm^3 ,

$c_A = N_A/N_L$ die Aldehydkonzentration in Mol/cm^3 ,

r_A bzw. r_B die Molekülradien,

M_A bzw. M_B die Molekulargewichte,

A die Aktivierungsenergie,

$e^{-A/RT}$ den Bruchteil der aktivierte Moleküle,

$$s \cdot c_A \cdot c_B = 2\sqrt{2\pi} \cdot (r_A + r_B)^2 \cdot N_L^2 \sqrt{\frac{(M_A + M_B) \cdot RT}{M_A \cdot M_B}} c_A \cdot c_B \equiv Z = \text{Stoß}$$

zahl zwischen Molekülen A und B pro Sekunde und cm^3 ,

$s \cdot c_A \cdot c_B \cdot e^{-A/RT}$ die Zahl der Stoße, die sich in der Sekunde im cm^3 zwischen aktivierte Molekülen ereignen.

dN/dt die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge in Molekülen/ cm^3 ,

Wenn also jeder Stoß zwischen aktivierte Molekülen zum Erfolg im Sinne der Reaktion führte, wäre die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben zu

$$dN/dt = s \cdot e^{-A/RT} [\text{Moleküle/cm}^3] \text{ oder}$$

$$dc/dt = s/N_L \cdot e^{-A/RT} [\text{Mol/cm}^3] (c = \text{Konzentration in Mol/cm}^3 = N/N_L).$$

Der Faktor $1/g$ gibt die Stoßausbeute zwischen aktivierte Molekülen wieder.

Abschirmung der reagierenden Gruppe äußert sich in der Reaktionsgeschwindigkeit so, daß wachsende Abschirmung einer Vergrößerung von g entspricht; eine wachsende spezielle sterische Hinderung jedoch bedeutet eine Vergrößerung der Aktivierungsenergie A . Tatsächlich gibt auch W. HÜCKEL¹⁾ an, daß bei *t*-Butanol mit einer Vergrößerung von g (bei HÜCKEL entspricht dem Faktor $1/g \cdot s/N_L$ in Gleichung (2) die „Aktionskonstante“ α) eine Vergrößerung von A verbunden ist. Ähnliches dürfte sich wohl bei einer quantitativen Betrachtung des Verhaltens von *i*-Propanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Borneol und Menthol ergeben, wogegen bei den unverzweigten Alkoholen nur sterische Abschirmung vorliegt, die in g eingeht, während hier A konstant ist, sofern von dem Einfluß des Lösungsmittels (Solvatation) abgesehen werden kann.

¹⁾ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Band 2. Leipzig 1935. S. 227.

IV.

Es bleibt noch zu fragen, wie die Anwendung des Lösungsmittels (Heptan) sich auf die Lage des Gleichgewichtes und auf die Geschwindigkeit auswirkt.

Für die Höhe des Gleichgewichtes ergäbe sich — bimolekulare Reaktion vorausgesetzt — beim Übergang von den Messungen im unverdünnten Alkohol zu denen im Lösungsmittel Heptan zunächst folgendes: Falls lediglich die Konzentration dem Massenwirkungsgesetz entsprechend einginge, müßte der Ausdruck

$$\frac{c_{\text{Aldehyd}} \cdot c_{\text{Alkohol}}}{c_{\text{Halbacetal}}}$$

konstant sein. Nun ist bei beiden Meßreihen $c_{\text{Aldehyd}} \approx 0.2 \text{ Mol/l}$; c_{Alkohol} ist bei meinen Messungen ebenfalls 0.2 Mol/l , während in HEROLDS Messungen c_{Alkohol} für Methanol 25, für Äthanol 17, für die Propanole 13 und für die Butanole 11 Mol/l ist. Es sollte also z. B. für Methanol die Konzentration an gebildetem Halbacetal im Vergleich zum unverdünnten Alkohol in verdünnter Heptanlösung gemäß dem Verhältnis

$$\frac{c_{\text{Halbacetal Herold}}}{c_{\text{Halbacetal Gauditz}}} \approx \frac{0.16 \cdot 25}{0.20 \cdot 0.20} = 100$$

100 mal kleiner sein. Der Vergleich des so berechneten mit dem aus den Beobachtungen abgeleiteten Verhältnis, den Tabelle 3 wiedergibt, zeigt, daß die Halbacetalbildung in Heptan gegenüber der in unverdünnten Alkoholen stark begünstigt ist, und zwar, wie die Zunahme der Begünstigung vom Butanol zum (im unverdünnten Zustand besonders stark assoziierten) Methanol zeigt, um so mehr, je stärker der unverdünnte Alkohol assoziiert ist.

Tabelle 3.

Verhältnis der Absolutlage des Halbacetalgleichgewichtes.

	$\frac{c_{\text{Halbacetal Herold}}}{c_{\text{Halbacetal Gauditz}}$	
	berechnet	beobachtet
Methanol	100	2.9
Äthanol	70	4.1
Propanol	50	4.2
Butanol	45	4.6
<i>i</i> -Propanol	50	6.5
<i>t</i> -Butanol	45	6

Die Begünstigung der Halbacetalbildung ist offenbar begründet in der durch Heptan hervorgerufenen (mit Solvatation verbundenen) Entassoziation der Alkohole.

Daraus folgt, daß auch die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Halbacetalbildung durch Heptan vergrößert wird. Um das zu prüfen, wurden einige orientierende Versuche gemacht, auf die abschließend kurz hingewiesen werden soll:

Die Aldehyd-Verbrauchsgeschwindigkeit ist nach Gleichung (2) gegeben zu

$$\frac{-dc_A}{dt} = \overrightarrow{k_2} \cdot c_A \cdot c_B.$$

Vergleicht man die Ergebnisse der HEROLDSchen Geschwindigkeitsmessungen mit denen der hier — mehr orientierend — erhaltenen, so ergibt sich folgendes:

Reiner Propylalkohol ist etwa 13 mol. ($c_B = 13 \text{ Mol/l}$). Die Anfangsgeschwindigkeit der Halbacetalbildung in reinem Propanol wäre demnach für die HEROLDSchen Bedingungen ($c_A \approx 0.16$; $c_B = 13 \text{ Mol/l}$)

$$\frac{-dc_A}{dt} = \overrightarrow{k_2} \cdot 0.16 \cdot 13 = 2.08 \cdot \overrightarrow{k_2}.$$

In den verdünnten Lösungen war sowohl c_A wie auch $c_B = 0.20 \text{ Mol/l}$. Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion hätte also, falls sich nichts am Reaktionsmechanismus geändert hätte, d. h. falls k_2 unverändert geblieben wäre, entsprechend der Beziehung

$$\frac{-dc_A}{dt} = \overrightarrow{k_2} \cdot 0.20 \cdot 0.20 = 0.04 \cdot \overrightarrow{k_2}.$$

rund 50 mal kleiner sein müssen als in unverdünntem Alkohol.

Tatsächlich ergab sich jedoch aus der Halbwertszeit, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in der verdünnten Lösung sehr viel größer ist. Die große Geschwindigkeit in Heptanlösung beruht offenbar¹⁾ auf einer Änderung von k_2 unter dem Einfluß des Lösungsmittels.

Ob dabei eine Freilegung der OH -Gruppe durch Entassoziation in der

¹⁾ Man könnte als Ursache auch die Gegenwart eines Katalysators vermuten. Da jedoch hier bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit des Propionaldehyds im unverdünnten Propanol die HEROLDSche Halbwertszeit reproduziert wurde, käme nur ein Katalysator in Frage, der im Heptan enthalten sein müßte. Da das Heptan sorgfältig gereinigt war und Ionen, Ammoniak oder Wasser nicht enthalten dürfte, ist eine katalytische Wirkung unwahrscheinlich; zudem zeigt die oben besprochene Verlagerung des Gleichgewichtes, daß ein unmittelbarer Lösungseinfluß vorliegt.

Lösung und eine damit verbundene Vergrößerung der Stoßausbeute $1/g$ oder ob eine durch Änderung der Solvatation hervorgerufene Herabsetzung der Aktivierungsenergie A überwiegt, muß noch geprüft werden. Als wahrscheinlich erscheint, daß die große Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten Lösungen vorzüglich durch Änderung von A hervorgerufen wird. Es wäre, falls das sich bestätigen sollte, eine eingehende Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration von besonderem Interesse, weil dabei unter Umständen eine ähnlich alternierende Konzentrationsabhängigkeit gefunden werden könnte wie bei der Orientierungspolarisation.

Mein besonderer Dank gilt meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. L. WOLF. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Überlassung der Apparatur zur Messung der Ultraviolettabsorption. Gedankt sei ferner Herrn Dr. H. RÖSSLER für die freundliche Hilfe beim Reinigen der verwandten Substanzen.

Halle, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die **Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

RT OF CLEVELAND OHIO

ATE: MAY 1 - 1942.
XAMINED AND PASSED

Abschlußarbeiten am Chlorknallgas. II¹⁾.

Die Rolle der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$.

Von

Max Bodenstein.

Nach Versuchen von LUDWIG Freiherrn von MÜFFLING, ALFRED SOMMER und SUREN KHODSCHAIAN.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 22. 1. 41.)

RITCHIE und NORRISH haben angegeben, daß in sauerstofffreien Gasen die Geschwindigkeit der photochemischen Chlorwasserstoffbildung proportional der Quadratwurzel aus der Intensität des absorbierten Lichts sei, und daß die Reaktion durch Chlorwasserstoff gehemmt werde, in voller Analogie zur Bromwasserstoffbildung, nur daß die Hemmung durch Chlorwasserstoff sehr viel stärker sei. Die hier beschriebenen Versuche zeigen, daß beide Behauptungen irrig sind. Chlorwasserstoff hemmt nicht, und die Geschwindigkeit ist streng proportional der ersten Potenz der Lichtintensität. Die Beobachtungen von RITCHIE und NORRISH über die Proportionalität mit der Quadratwurzel der Lichtintensität beruhen, wie rechnerisch gezeigt wird, auf einer verkehrten Methode der Lichtschwächung, die der hemmenden Wirkung des Chlorwasserstoffes nach dem Ergebnis von Versuchen auf dem Eindringen hemmender Substanzen aus gefetteten Hähnen.

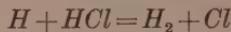
Die Geschwindigkeit der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ — die die Hemmung durch Chlorwasserstoff bewirken sollte — wird im Vergleich zu der $H + Cl_2 = HCl + H$ gemessen durch Verwendung von *p*-Wasserstoff. Dessen *p*-Gehalt nimmt durch die erste Reaktion ab, weil diese normale H_2 -Moleküle produziert. Das Verhältnis beider Reaktionen ist bei 30° C 1:249, bei 100° 1:114, bei 198° 1:57. Die erstere ist also bei Zimmertemperatur verschwindend gering.

Es werden weitere Abhandlungen angekündigt über die Kettenabbrüche bei sauerstoffhaltigen Gasen, über die absolute Größe der Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen und über eine einheitliche Darstellung der einander bisher so widersprechenden Ergebnisse der verschiedenen Laboratorien.

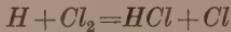
Vor einigen Jahren haben RITCHIE und NORRISH²⁾ eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht, die für die Geschwindigkeit der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff neue, den bisherigen vielfach widersprechende Beobachtungen brachten und

¹⁾ Abhandlung I dieser Reihe: MAX BODENSTEIN und ERWIN WINTER, S.-B. Pr. Akad. Wiss. 1936 I. ²⁾ M. RITCHIE und R. G. N. NORRISH, Proc. Roy. Soc. London A 140 (1933) 99, 112, 713.

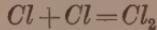
zu ihrer Deutung einen wesentlich abgeänderten Reaktionsmechanismus entwickelten. Der war durch einige bis dahin teils nie in Erwägung gezogene, teils aus bestimmten Gründen abgelehnte Umsetzungen charakterisiert. Von diesen sollte der Vorgang



für die beobachtete erhebliche Hemmung der Umsetzung durch Chlorwasserstoff verantwortlich sein, indem er dem zu Chlorwasserstoff führenden



Konkurrenz machte, ganz analog den entsprechenden Verhältnissen beim Bromwasserstoff, nur mit dem Unterschied, daß dieser hemmende Vorgang hier viel stärker auftreten sollte. Eine weitere Analogie zum Mechanismus der Bromwasserstoffsbildung sollte der Kettenabbruch durch



bilden (übrigens ohne Dreierstoß!), der in sauerstofffreien Gasen ausschließlich stattfinden sollte, während in sauerstoffhaltigen an seine Stelle eine Reihe von Umsetzungen von H mit $H_2 + O_2$, mit $HCl + O_2$ und mit O_2 allein treten sollten, die in dem mitgeteilten Schema allerdings alle nur bis zu den auch nicht stabilen Endprodukten OH , CIO und HO_2 durchgerechnet worden waren.

Von diesen Reaktionen erschienen die beiden oben ausgeschriebenen höchst unwahrscheinlich. Kettenabbruch durch Rekombination der Chloratome müßte zu einer Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Quadratwurzel aus der Intensität des absorbierten Lichtes führen. Eine solche leiteten die Autoren aus ihren Messungen ab, und sie zitierten als ältere analoge Beobachtung eine Notiz von CHAPMAN und GIBBS, die 1931 in Nature¹⁾ erschienen, aber niemals durch eine ausführliche Mitteilung erhärtet worden war. Demgegenüber war aber mehrfach in einwandfrei erscheinenden Versuchen eine direkte Proportionalität zwischen $d[HCl]/dt$ und I_{abs} nachgewiesen worden²⁾, ferner basierten alle bis dahin mitgeteilten Berechnungen der Beobachtungen auf dieser Beziehung, und schließlich ist in der, allerdings erst nach den Mitteilungen von RITCHIE und NORRISH erschienenen ersten Abhandlung dieser Reihe zahlen-

¹⁾ D. L. CHAPMAN und F. B. GIBBS, Nature **127** (1931) 584. ²⁾ Z. B. G. KORNFELD und H. MÜLLER, Z. physik. Chem. **117** (1925) 251. A. L. MARSHALL, J. physic. Chem. **33** (1929) 955. MAX BODENSTEIN und WALTER UNGER, Z. physik. Chem. (B) **4** (1931) 253.

mäßig nachgewiesen worden, daß, selbst bei äußerst geringem Akkommodationskoeffizienten der Wand für das Festhalten der Chloratome, die Konzentration derselben im Gasraum immer noch viel zu klein bleibt, als daß eine Rekombination im Gasraum neben ihrer Aufnahme durch die Wand überhaupt in Betracht käme.

Die Realität eines Kettenabbruches durch Rekombination der Chloratome war daher äußerst unwahrscheinlich. Genau so stand es mit der Chlorwasserstoff verbrauchenden Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$. Für diese war schon vor längerer Zeit von POLANYI¹⁾ gezeigt worden, daß sie sich bei Kettenabbruch durch einen Verbrauch der H -Atome, d. h. bei sauerstoffhaltigen Gasen, auch wenn sie tatsächlich stattfindet, nicht bemerkbar machen kann, weil die sie berücksichtigenden Glieder in der Rechnung sich wegheben. In sauerstofffreien Gasen hätten sie sich bemerkbar machen müssen durch eine Störung der einfachen Gesetzmäßigkeit, wie sie außer in vielen anderen Fällen in den sehr sauberen Versuchen von WINTER²⁾ beobachtet worden war. Auch gegen das Auftreten dieser Reaktion bestanden daher gewichtige Bedenken. Daß schließlich die von den Verfassern angenommenen Reaktionen der H -Atome, die die Ketten abbrechen sollen, mit früheren Beobachtungen und Annahmen nicht übereinstimmten, sprach nicht so unbedingt gegen ihre Realität, da eine vollständige Durchrechnung derselben bis zu stabilen Endprodukten noch ausstand, und da ferner bei der großen Mannigfaltigkeit der Vorgänge beim Kettenabbruch durch H und O_2 über sie noch keine vollkommene Klarheit herrschte.

Teils um diese letztere Frage zu klären, zunächst aber, um die Frage nach dem hemmenden Einfluß des Chlorwasserstoffes und seiner Deutung durch die Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ zu beantworten, und um das Irrige der Annahme eines Kettenabbruches durch Rekombination der Chloratome nachzuweisen, haben wir eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen. Einige von ihnen sind seit längerer Zeit fertiggestellt und hätten längst publiziert werden können. Es schien aber zweckmäßig, den Abschluß des ganzen Programms abzuwarten. Diese Erwartung hat sich als berechtigt erwiesen. Das Ergebnis der Arbeiten ist so nicht nur die Klärung der obigen drei Fragen geworden, sondern

¹⁾ A. v. BOGDANDY und M. POLANYI, Z. Elektrochem. 33 (1927) 554.

²⁾ Abhandlung I dieser Reihe, S.-B. Pr. Akad. Wiss. 1936 I.

darüber hinaus eine sichere Feststellung der Geschwindigkeitskonstanten aller Teilreaktionen und eine Deutung der Widersprüche, die in den Untersuchungen der verschiedenen Institute geblieben waren. Bis auf verschwindende Ausnahmen lassen sich alle durch das gleiche Schema beschreiben, und zwar, soweit Messungsdaten vorhanden sind, mit zahlenmäßiger Übereinstimmung.

Darüber soll in den folgenden vier Abhandlungen berichtet werden, von denen die vorliegende die Rolle der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ behandelt, die nächste die Kettenabbrüche bei sauerstoffhaltigen Gasen, eine weitere die Absolutwerte der vorkommenden Geschwindigkeitskonstanten und die letzte schließlich die Berechnung der Untersuchungen der verschiedenen Schulen unter einheitlichem Gesichtspunkt.

Was zunächst die Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ in sauerstofffreien Gasen anlangt, so haben wir einmal mit allen denkbaren Vorsichtsmaßnahmen geprüft, ob wirklich die mit ihr notwendigerweise verbundene Hemmung durch Chlorwasserstoff auftritt, wobei gleichzeitig die Frage des Kettenabbruches durch Rekombination der Chloratome untersucht wurde, und andererseits haben wir eine direkte Messung ihrer Geschwindigkeit ausgeführt, indem wir einen an der *p*-Form reichen Wasserstoff reagieren ließen, bei dem das Verhältnis *p* : *o* durch die Bildung von normaler *o-p*-Mischung bei der in Frage stehenden Reaktion abnahm. Über beide Arbeiten soll hier berichtet werden.

1. Die Angaben von RITCHIE und NORRISH über die Hemmung durch Chlorwasserstoff und den Kettenabbruch durch Rekombination der Chloratome in sauerstofffreien Gasen.

Bearbeitet von LUDWIG Freiherr von MÜFFLING¹⁾.

Herstellung der Gase und Apparatur.

Wasserstoff wurde elektrolytisch aus 33 %iger Kalilauge zwischen Nickelelektroden hergestellt. Nach einer ersten Reinigung in konzentrierter Schwefelsäure strich er über erhitzten Palladiumasbest, dann wieder durch konzentrierte Schwefelsäure und wurde schließlich mittels Diffusion durch eine elektrisch geheizte Palladiumkapillare in die Apparatur eingelassen.

¹⁾ Diss. Freiherr von MÜFFLING. Berlin 1936.

Chlor entstammte einer Bombe und wurde nach Waschen in konzentrierter Schwefelsäure in eine Falle kondensiert. Nach gründlichem Auskochen wurde mehrmals von -78° nach -90° destilliert, jedesmal unter Verwerfen von Vor- und Nachlauf; schließlich in eine Spiralwaschflasche, in der bei -78° mehrere Wochen lang der über Palladiumasbest gereinigte Wasserstoff durch das flüssige Chlor geleitet wurde; anschließend wurde das Chlor von hier in eine weitere Falle destilliert, wieder unter Verwerfen von Vor- und Nachlauf; dann wurde mit flüssiger Luft ausgefroren und die Falle auf Hochvakuum ausgepumpt, um etwa noch vorhandenen Wasserstoff zu entfernen; geringe, in dem Chlor jetzt noch eingeschlossene H_2 -Mengen störten für unsere Zwecke nicht. Das so gereinigte Chlor wurde bei -78° aufbewahrt. Drei verschiedene, auf die gleiche Art hergestellte Chlorproben gaben vergleichbare Ergebnisse.

Salzsäure wurde bei diesen Versuchen im Reaktionsraum selbst durch Belichten erzeugt und nicht von außen zugesetzt, um die Möglichkeiten zur Einbringung von Verunreinigungen auf ein Mindestmaß zu beschränken.

Die Reaktion wurde ausgeführt in einem zylindrischen Quarzgefäß von 7,5 cm Durchmesser und 14,3 cm Länge, das mit planparallelen Fenstern versehen war. Das Reaktionsgefäß war unmittelbar verbunden mit einem Quarzspiralmanometer und einer Kreisleitung, die eine sehr kleine Ausfrierfalle und eine Zirkulationspumpe nach LIVINGSTONE¹⁾ enthielt. Diese wurde betrieben durch einen von außen elektromagnetisch bewegten, in Glas eingeschmolzenen Eisenkern, und zwar ständig während der ganzen Versuchsdauer. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde nach der Belichtung die Ausfrierfalle mit flüssiger Luft gekühlt, wobei die Pumpe ein sehr schnelles Ausfrieren von Cl_2 und HCl bewirkte.

Der Eintritt der Gase erfolgte durch Glasventile, die Verbindung von Glas und Quarz wurde durch Quarz-Glas-Übergangsstücke hergestellt, so daß die eintretenden Gase nirgends Gelegenheit hatten, mit Hahnfett, Siegellack oder ähnlichen Dichtungsmitteln in Berührung zu kommen.

Als Lichtquelle diente eine kleine Birne von 7,5 Volt und 6 Watt, die von einer Akkumulatorenbatterie von etwa 40 A-Stunden Kapazität gespeist wurde und eine über viele Stunden hinweg praktisch

¹⁾ R. LIVINGSTONE, J. physic. Chem. 33 (1929) 955.

völlig konstante Intensität ausstrahlte. Das Licht wurde mittels eines Kondensors annähernd parallel gerichtet und durch ein Schottisches Blauglas „BG 2“ von 2 mm Dicke und durch eine gesättigte Kupfersulfatlösung in 5 cm dicker Schicht filtriert. Der so ausgesonderte Frequenzbereich im Blau gab bei Messungen mit der Thermosäule für Chlor einen mittleren Extinktionskoeffizienten von

$$\alpha = 0'0808,$$

was nach der von v. HALBAN und SIEDENTOPF¹⁾ angegebenen Extinktionskurve von Chlor für den Schwerpunkt der Strahlung etwa $\lambda = 4300 \text{ \AA}$ ergibt — viel langwelliger als der Durchlässigkeit von BG 2 entspricht, weil das Licht der Lampe, insbesondere nach dem Durchgang durch die Glaslinsen, sehr arm an Kurzwelligem ist.

Hinter das Reaktionsgefäß wurde eine Photozelle gebracht, die, verbunden mit einem Spiegelgalvanometer, gestattete, einmal die Konstanz der Lichtintensität zu kontrollieren und zweitens den Verlauf der Reaktion optisch zu verfolgen. Nach anfänglichen Versuchen mit gasgefüllten Alkalimetallzellen bewährte sich eine Kupferoxydul-sperrsichtzelle nach SCHOTTKY von Siemens & Halske, die eine außerordentlich konstante Nullpunktslage hatte und auch in dem zur Verwendung kommenden Spektralbereich eine ausreichende Empfindlichkeit aufwies.

Die Messung des Absolutwertes der Lichtintensität erfolgte mit einer MOLLSchen Thermosäule, die mit einer Kohlenfadenlampe vom Bureau of Standards geeicht war. Es ergab sich für das in das Reaktionsgefäß einfallende Licht unter Berücksichtigung des Reflexionsverlustes an der Gefäßrückwand der Wert:

$$I_0 = 4'8 \cdot 10^2 \cdot \text{erg} \cdot \text{sec}^{-1} = 1'0 \cdot 10^{14} / \text{Quanten} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Ergebnis der Messungen.

Die Messung des Reaktionsverlaufes erfolgte also nach zwei verschiedenen, voneinander unabhängigen Methoden. Einmal wurde ab und zu die Belichtung unterbrochen, Chlor und Chlorwasserstoff in der in den Reaktionsraum eingeschalteten Ausfrierfalle mit flüssiger Luft ausgefroren und der Druck des verbleibenden Wasserstoffes nach Kompensation im Quarzspiralmanometer am Quecksilbermanometer abgelesen, so daß die Abnahme des Wasserstoffdruckes das Maß für den Fortschritt der Umsetzung bildete. Daneben wurde auch die von

¹⁾ H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF, Z. physik. Chem. **103** (1922) 71.

RITCHIE und NORRISH verwendete optische Methode benutzt. Aus der für die Photozelle ermittelten Eichkurve (Abb. 1) wurde der Chlordruck abgelesen, der jeweils dem aus dem Ausschlag berechneten Wert von $\log Sk_0/Sk$ zugehörte, so daß also jetzt die Abnahme des Chlordruckes den Reaktionsverlauf anzeigen. Die Druckablesung am Quecksilbermanometer hatte eine Genauigkeitsgrenze von etwa 0'2 mm, während die optische Methode infolge der geringen Lichtintensität nur auf etwa 1% genau war; die auf diese Weise unabhängig voneinander bestimmten Werte stimmten stets innerhalb dieser Fehlertoleranzen überein. Die Zusammenstellung einiger Versuchsdaten hierfür zeigt Tabelle 1.

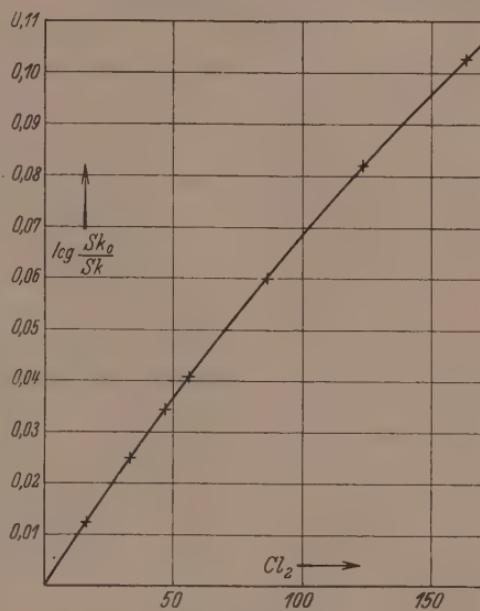


Abb. 1.

Abhängigkeit der Absorption vom Chlordruck.

Tabelle 1.

Versuch	Ausfriermethode			Optische Methode			
	t	H_2	Cl_2	Sk	Sk_0	$\log Sk_0/Sk$	Cl_2
15	0	73.2	71.4	755	849	0.0510	71.5
	3	60.8	59.0	764	844	0.0433	59.5
	8	49.4	47.6	775	841	0.0354	47.5
	20	38.5	36.7	784	836	0.0280	37.0
16	0	128.6	127.8	679	825	0.0846	128.0
	3	105.5	104.7	693	817	0.0715	104.5
	8	78.6	77.8	711	808	0.0558	79.0
	20	62.2	61.4	722	801	0.0450	62.0
17	0	90.9	88.6	706	813	0.0612	87.5
	5	72.6	70.3	713	801	0.0507	71.0
	10	58.4	56.1	728	800	0.0410	56.0
	15	48.0	45.7	737	799	0.0350	46.5
17a	0	86.2	87.0	698	802	0.0605	86.5
	5	81.6	82.4	699	799	0.0580	82.5
	15	70.4	71.2	706	793	0.0510	71.5

Die Versuche wurden mit etwa stöchiometrischen Gemischen von H_2 und Cl_2 ausgeführt bei Gesamtdrucken von 150 bis 300 mm Hg. Chlorwasserstoff wurde, wie schon erwähnt, nicht von außen zugesetzt; gelegentlich wurde der bei einem Versuch gebildete Chlorwasserstoff im Reaktionsgefäß gelassen und Chlor und Wasserstoff frisch zugefüllt, um den Einfluß einer vor Beginn vorhandenen größeren Chlorwasserstoffmenge zu prüfen.

Die Berechnung der Messungen geschah nach der in unseren früheren Arbeiten mit sauerstofffreien Gasen benutzten Gleichung

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot I_{\text{abs.}} \cdot [H_2].$$

Es wurde von Punkt zu Punkt mit endlichen Umsätzen und mittleren Konzentrationen gerechnet, wobei die absorbierte Energie in Bruchteilen der eintretenden ausgedrückt und der Wert von $I_{\text{abs.}}/I_0$ aus dem mittleren Chlordruck nach dem BEERSchen Gesetz mit $\alpha = 0.0808$ berechnet wurde und t in Sekunden gerechnet wurde. Es ist also

$$k = \frac{\Delta(HCl)}{\Delta t \cdot [H_2m] \cdot (I_{abs}/I_0)_{in}}.$$

Nach einigen Vorversuchen ergab eine Reihe von Messungen die Tabelle 2. Sie wurden mit praktisch äquivalenten Mengen von Chlor und Wasserstoff (p bis 128 mm) angesetzt, jedesmal in drei Perioden von 3 bis 14 Minuten bis etwa 50% Umsetzung geführt und ergaben jedesmal für diese drei Perioden die k -Werte.

Tabelle 2.

Versuch 16.

<i>t</i>	<i>H</i> ₂	<i>Cl</i> ₂	<i>HCl</i>	<i>k</i> · 10 ⁴	<i>t</i>	<i>H</i> ₂	<i>Cl</i> ₂	<i>HCl</i>	<i>k</i> · 10 ⁴
0	73·2	71·4	0	99	0	128·6	127·8	0	67
3	60·8	59·0	24·8	76	3	105·5	104·4	46·2	73
6	49·4	47·6	46·6	43	6	78·6	77·8	100·0	31
20	38·5	36·7	69·4		20	62·2	61·4	132·8	
Versuch 17.					Versuch 18.				
0	90·9	88·6	0	63	0	88·5	88·3	0	83
5	72·6	70·3	36·6	75	10	67·8	67·6	41·2	98
10	58·4	56·1	65·0	80	16	55·4	55·2	66·2	73
15	48·0	45·7	85·8		30	45·9	45·7	85·2	
Versuch 19.					Versuch 20.				
0	75·6	76·0	0.	104	0	97·4	97·0	0	107
5	55·4	55·8	40·4	97	5	66·4	66·0	62·0	105
10	44·2	44·6	62·8	69	10	51·1	50·7	92·6	84
15	38·6	39·0	74·0		15	42·7	42·3	109·4	

Von einer Konstanz der „Konstanten“ k kann, wie man sieht, nicht die Rede sein; ebensowenig aber auch von einem kontinuierlichen Abfall mit wachsender HCl -Konzentration. Die Werte schwanken sehr stark nach oben und unten; in jedem Versuch zeigt sich ein anderer Gang; bei Versuch 17 steigt k sogar bis zum Ende der Reaktion an; manchmal liegt in der Mitte ein Maximum; bei einigen Versuchen (19, 20) bleibt k zuerst verhältnismäßig konstant, um dann schnell abzufallen; auch von einem Versuch zum andern schwanken die Werte beträchtlich. Die Gase entstammten ein und demselben Vorrat, und das Eindringen von Verunreinigungen war völlig vermieden. Es blieb nur die Annahme übrig, daß die Schwankungen auf dem Zustand der Wand beruhten, deren Einfluß auf die Reaktion durch die Versuche von TRIFONOFF¹⁾, v. BOGDANDY und POLANYI²⁾ u. a. erwiesen ist. Der Kettenabbruch erfolgt bei Gasen des Reinheitsgrades, wie sie hier zur Verwendung kamen — die maximale Quantenausbeute betrug bei dieser Chlorprobe $1.5 \cdot 10^5$ — praktisch ausschließlich an der Wand³⁾; eine geringe Veränderung des Zustandes der Wand kann daher die Reaktion entscheidend beeinflussen. Daher wurde in der folgenden Versuchsserie die Wand verschiedenen Vorbehandlungen unterworfen und die Wirkung auf den Reaktionsverlauf verfolgt. Diese Vorbehandlung bestand einmal in Ausheizen des Reaktionsgefäßes im Vakuum, andererseits in längerem Stehenlassen mit dem abreagierten Versuchsgemisch, also vorwiegend HCl , und in ähnlichen Maßnahmen.

Diese Versuche sollen ausführlich mitgeteilt werden in Tabelle 3. Die Überschriften geben die Versuchsnummer, Vorgeschichte und, um nicht eine besondere Säule für H_2 zu brauchen, die Differenz $H_2 - Cl_2$. Alle Drucke sind Millimeter Quecksilber bei der Versuchstemperatur. Die Zeiten sind Minuten, doch ist k wie vorher mit t in Sekunden gerechnet.

Diese Messungen zeigen, daß auch hier die von RITCHIE und NORRISH beobachtete Hemmung durch HCl , die beim Ablauf jeder Reaktion in Anbetracht des weitgehenden Umsatzes (bis zu 85%) und des bis auf 10:1 ansteigenden Verhältnisses von $[HCl]/[Cl_2]$ eine sehr starke Abnahme der Werte von k hervorrufen müßte, nicht auftritt; auch bei den Versuchen, bei denen von Anfang an ein Über-

¹⁾ R. TRIFONOFF, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 195; **6** (1929) 118.

²⁾ ST. v. BOGDANDY und M. POLANYI, Z. Elektrochem. **33** (1927) 554.

³⁾ MAX BODENSTEIN und ERWIN WINTER, S.-B. Pr. Akad. Wiss. **1936** I.

Tabelle 3.

Versuch 26
(Gefäß stark ausgeheizt)
 $H_2 - Cl_2 = 0 \cdot 6$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	99·0	0	128
1	89·0	20·0	145
3	72·0	54·0	150
5	60·0	78·0	131
10	43·5	111·0	127
15	34·2	129·6	

Versuch 28
(nach eintägigem Stehen mit HCl)
 $H_2 - Cl_2 = 1 \cdot 7$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	101·6	1·0	205
1	86·1	32·0	217
3	64·1	76·0	233
5	50·1	104·4	187
10	34·3	135·6	213
15	25·1	154·0	

Versuch 27
(direkt nach 26 ohne Ausheizen)
 $H_2 - Cl_2 = 1 \cdot 3$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	101·9	0	177
5	53·9	96·0	169
10	37·4	129·0	176
15	28·2	147·7	

Versuch 29
(nach 28 16 stündiges Stehen mit HCl)
 $H_2 - Cl_2 = 0 \cdot 1$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	101·8	1·0	205
1	85·8	33·0	194
3	65·8	73·0	216
5	51·8	101·0	191
10	34·8	135·0	173
15	26·8	151·0	

Versuch 30
(direkt nach 29)
 $H_2 - Cl_2 = -27 \cdot 6$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	100·7	12·1	216
1	88·7	36·1	224
3	71·8	69·9	223
5	61·2	91·0	205
10	47·3	118·7	171
15	41·3	130·7	

Versuch 31
(nach 30 120 stündiges Stehen mit HCl)
 $H_2 - Cl_2 = 3 \cdot 1$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	97·9	1·0	103
1	89·9	17·0	113
3	75·9	45·0	108
5	65·9	65·0	88
10	51·5	93·8	125
15	38·9	119·0	

Versuch 32
(nach 31 weitere 24 Stunden mit HCl)
 $H_2 - Cl_2 = 1 \cdot 9$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	98·0	2·0	127
1	88·0	22·0	100
3	75·5	47·0	117
5	64·5	69·0	123
10	46·0	106·0	119
15	35·8	126·4	

Versuch 33
(nach 32 8 Stunden ausgepumpt,
nicht ausgeheizt)
 $H_2 - Cl_2 = -0 \cdot 5$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	99·5	0	265
1	80·5	38·0	268
3	57·5	84·0	271
5	44·5	110·0	235
10	29·5	140·0	220
15	22·5	154·0	

Versuch 34
(kurz nach 33)
 $H_2 - Cl_2 = -1 \cdot 4$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	103·0	20·3	195
1	88·0	50·3	220
3	65·5	95·3	211
5	52·5	121·3	184
10	35·0	156·3	
15	27·0	172·3	

Versuch 35
(HCl von Versuch 34 im
Reaktionsgefäß gelassen)
 $H_2 - Cl_2 = 0 \cdot 5$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	97·6	172·3	171
1	85·6	196·3	144
3	70·6	226·3	134
5	60·6	246·3	111
10	46·6	274·3	128
15	36·6	294·3	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuch 36

(Gefäß war mit Luft gefüllt, danach
10 Stunden ausgepumpt)
 $H_2 - Cl_2 = 3 \cdot 5$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	100·0	0	70
1	94·0	12·0	40
3	87·6	26·8	35
5	82·0	36·0	44
10	70·0	60·0	36
15	62·5	75·0	

Versuch 37

* (nach 36 12 Stunden gepumpt
ohne Heizen)
 $H_2 - Cl_2 = 0 \cdot 9$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	101·1	0	
1	80·6	41·0	283
3	57·6	87·0	269
5	45·6	111·0	240
10	30·6	141·0	215
15	23·6	155·0	191

Versuch 38

(nach 37 4 Tage mit HCl
stehen lassen)
 $H_2 - Cl_2 = 1 \cdot 7$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	100·7	1·0	116
1	91·7	19·0	99
3	79·2	44·0	108
5	68·2	65·0	94
10	52·7	96·0	110
15	41·2	119·0	

Versuch 39

(nach 38 2 Stunden gepumpt
ohne Heizen)
 $H_2 - Cl_2 = 0 \cdot 7$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	150·0	0	62
1	102·0	96·0	89
3	95·0	110·0	71
5	85·5	129·0	58
10	79·0	142·0	69
15	64·0	172·0	65
	54·0	192·0	
	21 $\frac{1}{4}$		

Versuch 40

(HCl von 39 im Reaktionsgefäß
gelassen)
 $H_2 - Cl_2 = 2 \cdot 4$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	98·7	192·0	26
1	96·7	196·0	42
3	90·7	208·0	56
5	83·7	222·0	38
10	73·7	242·0	49
15	63·7	262·0	

Versuch 41

(Gefäß ausgeheizt)
 $H_2 - Cl_2 = -0 \cdot 3$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	101·3	0	226
1	84·8	33·0	231
3	62·8	77·0	195
5	50·8	101·0	195
10	33·8	135·0	180
15	26·3	150·0	

Versuch 42

(Gefäß 4 Tage evakuiert
stehen lassen)
 $H_2 - Cl_2 = 0 \cdot 9$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	149·1	0	273
1 $\frac{1}{3}$	103·1	92·0	305
2 $\frac{1}{3}$	81·1	136·0	260
4 $\frac{1}{3}$	58·6	181·0	227
6 $\frac{1}{3}$	47·1	204·0	223
12 $\frac{1}{3}$	31·1	236·0	246
16 $\frac{1}{3}$	22·6	259·0	

Versuch 43

(Cl_2 und HCl vom Ende des vorigen
Versuches einige Zeit stehen lassen,
dann frisch zugefüllt)
 $H_2 - Cl_2 = -5 \cdot 0$.

t	Cl_2	HCl	$k \cdot 10^4$
0	106·0	259·0	60
1	101·1	269·0	113
3	85·5	300·0	109
5	74·5	322·0	102
10	57·0	357·0	88
15	47·5	376·0	

schuß von *HCl* vorhanden ist, zeigt sich keine über den gewöhnlichen Bereich der Schwankungen von *k* hinausgehende Beeinflussung. Zwar ist die Konstanz von *k* innerhalb der einzelnen Versuche auch jetzt noch nicht sehr befriedigend, aber es zeigen sich bei den meisten nur mehr oder weniger starke Schwankungen um einen Mittelwert. Bei den Versuchen, vor denen das Reaktionsgefäß ausgeheizt oder sehr lange ausgepumpt wurde, zeigt sich ein deutlicher Abfall der *k*-Werte (33, 34, 37, 41). Ließ man das Reaktionsgefäß mehrere Tage mit *HCl* stehen, so war die Reaktionsgeschwindigkeit stark gesunken; dies ließ sich auch durch kurzes Auspumpen nicht beseitigen; die Konstanz von *k* war in diesen Versuchen am befriedigendsten (31, 32, 38, 39). Durch langes Auspumpen oder durch Ausheizen des Reaktionsgefäßes ließ sich der alte Wert von *k* wieder erreichen. Um zu zeigen, daß nicht bei dem mehrtägigen Stehen des Reaktionsgefäßes mit einigen 100 mm *HCl* durch irgendeine Undichtigkeit Spuren von Luft eindiffundiert sind, wodurch man nun eine Hemmung durch Sauerstoff bekommen hätte, wurde das Reaktionsgefäß einmal 4 Tage lang völlig evakuiert stehen gelassen; der hierauf ohne weitere Vorbereitung ausgeführte Versuch 42 zeigt eine Reaktionsgeschwindigkeit, die zu den höchsten überhaupt beobachteten gehört; die maximale Quantenausbeute betrug in diesem Versuch $7 \cdot 10^5$. Vor Versuch 36 war das Reaktionsgefäß einige Zeit mit Luft gefüllt und wurde dann 10 Stunden lang auf Hochvakuum ausgepumpt; die Reaktionsgeschwindigkeit hat trotzdem einen auffallend niedrigen Wert; erst als nach diesem Versuch nochmals gründlich ausgepumpt wurde, stieg *k* wieder zu normaler Höhe an; dies ist vielleicht bemerkenswert im Zusammenhang mit der Tatsache, daß RITCHIE und NORRISH ihre Reaktionen durch Zugabe von Sauerstoff zum Stillstand gebracht haben, also zwischen je zwei Messungen ihre Wand mit Sauerstoff bzw. dessen Reaktionsprodukten beladen haben.

So wenig die Ergebnisse mit den Angaben von RITCHIE und NORRISH verträglich sind, so gut stimmen sie zu den Beobachtungen, die in unserem Institut bei allen früheren Gelegenheiten an sauerstofffreien Gasen gemacht wurden; durch möglichstes Konstanthalten der Versuchsbedingungen läßt sich erreichen, daß die Geschwindigkeit der Umsetzung leidlich regelmäßig ist, doch ist diese Regelmäßigkeit stets eine mäßige, weder HERTEL¹⁾ noch UNGER²⁾ konnten trotz

¹⁾ EDUARD HERTEL, Z. physik. Chem. (B) 15 (1932) 325.

²⁾ MAX BODENSTEIN und WALTER UNGER, Z. physik. Chem. (B) 11 (1931) 253.

sorgfältigsten Arbeitens saubere Reproduzierbarkeit erreichen, nur WINTER¹⁾) gelangte mit einem über Monate vollkommen stetig betriebenen Apparat zu sauberen Konstanten. Auch unsere neuen Ergebnisse bestätigen daher vollkommen die bei uns früher erhaltenen: es ist, jedenfalls beim Chlorknallgas, fast unmöglich, die Wand in einen so definierten Zustand zu versetzen, daß eine Reaktion, an der sie beteiligt ist, so regelmäßig abläuft wie eine Gasreaktion.

Übrigens ist es sehr interessant, die hier mitgeteilten Beobachtungen zu vergleichen mit denen von BERNREUTHER²⁾), der die Chlorwasserstoffbildung bei völlig getrockneten Gasen messen wollte. Auch er hatte sein Quarzgefäß zunächst im Vakuum ausgeheizt, aber ganz außerordentlich viel gründlicher noch, als wir es hier je getan haben. Der Erfolg war der, daß keine Reaktion zu bemerken war. Als der Versuch ohne weitere Vorbehandlung des Gefäßes wiederholt wurde, erfolgte eine langsame Umsetzung, beim dritten Versuch eine etwas schnellere und beim vierten explodierte das Ganze. Hier war also die weitestgehend entgaste Wand zunächst ein guter Acceptor für die Chloratome, und erst, als sie etwas mit *HCl* belegt war, nahm sie dieselben weniger leicht auf, so daß die Ketten länger wurden. Ganz reines Quarzglas muß also einen sehr hohen Akkomodationskoeffizienten haben, normal mit *HCl* belegtes einen kleinen (die Ausbeute von 10^5 Molekülen je Quant entspricht etwa einem Akkomodationskoeffizienten von 10^{-3} , wie sich in Analogie zu WINTERS Messungen berechnen läßt), und durch langes Stehen in *HCl*-Gas, noch mehr, wenn auch Sauerstoff mitwirken kann, wird er wieder etwas besser. Wie das im einzelnen zu deuten ist, ist nicht zu sagen³⁾.

Es wäre nun noch denkbar, daß sich unsere Messungen dem von RITCHIE und NORRISH angegebenen Gesetz einfügen könnten, wenn man den Umsatz als proportional der Quadratwurzel des absorbierten Lichtes ansetzt. Wenn die nach unserer Gleichung berechneten Konstanten konstant wären, so müßten die mit der Quadratwurzel berechneten fallen, und dieser Fall könnte nun durch rechnerische Berücksichtigung einer Hemmung durch Chlorwasserstoff kompensiert werden.

¹⁾ MAX BODENSTEIN und ERWIN WINTER, S.-B. Pr. Akad. Wiss. 1936 I.

²⁾ FRITZ BERNREUTHER und MAX BODENSTEIN, S.-B. Pr. Akad. Wiss. 1933 VI, besonders S. 14. ³⁾ Analoges gilt für den Akkomodationskoeffizienten für *Br*-Atome ohne oder mit *HBr*, und für *H*-Atome ohne oder mit *H₂O*. Siehe Abhandlung I dieser Reihe S. 18 am Ende.

Das ist nach den Ergebnissen der Tabelle 3 sehr unwahrscheinlich, aber immerhin bei der mäßigen Reproduzierbarkeit der Versuche nicht ganz ausgeschlossen. Wir haben daher — Tabelle 4 — noch eine Reihe von Messungen gemacht, bei denen nach den Erfahrungen der Tabelle 3 die Gefäßwand durch gleichmäßige Vorbehandlung in möglichst gleichmäßigen Zustand versetzt wurde und dann mit gleichen Anfangsdrucken von Wasserstoff und Chlor eine Reihe von Messungen gemacht wurde, bei denen durch stufenweises Vorschalten geschwärzter Drahtnetze die Intensität des Lichtes bis herab auf ein Fünftel des Anfangswertes geschwächt wurde.

Tabelle 4. Versuche über die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der HCl -Bildung von der Lichtintensität.

Ver- such Nr.	J_0 (Skalen- teile)	H_2 Anfang	Cl_2 Anfang	HCl Ende	t Min.	$10^3 HCl$	$10^2 HCl$
						$\Delta t \cdot I_0$	$\Delta t \cdot I_0^{1/2}$
53	480	102·2	107·3	113·0	5	47	103
54	210	103·5	101·3	97·6	13	36	52
55	458	102·2	100·9	95·8	5	42	90
56	203	86·1	101·1	90·6	12	59	85
57	460	103·7	101·1	104·4	5	45	98
58	205	102·4	100·7	112·2	12	46	58
59	88	90·0	100·9	95·6	25	44	41
60	445	101·7	93·6	90·0	5	41	85
61	87	101·9	100·3	112·8	25	51	47
62	473	107·0	100·5	111·0	5	47	102
63	202	108·2	100·3	123·4	12	51	72
64	475	102·3	100·2	108·4	5	46	100
65	208	101·6	99·7	119·0	12	48	69
66	87	103·6	101·3	119·4	25	55	51

In diesen Versuchen sind die Anfangskonzentrationen der beiden Gase und die Umsätze stets nahezu gleich gehalten worden, wodurch auch der absorbierte Bruchteil der Energie unverändert bleibt. Ferner wechseln, um eine etwaige allmähliche Veränderung des Akkommodationskoeffizienten der Wand unschädlich zu machen, große und kleine Intensitäten ständig ab. Es wird dadurch möglich, direkt $\Delta HCl / \Delta t$ als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit zu verwenden. Die gibt durch I_0 dividiert eine in bescheidenen Grenzen schwankende Konstante ohne Gang, durch $I_0^{1/2}$ dividiert dagegen Werte, die mit steigendem I_0 systematisch ansteigen.

Deutung der Unterschiede gegenüber RITCHIE und NORRISH.

Unsere Messungen bestätigen nach dem Vorstehenden in vollem Umfange die früheren Beobachtungen und Berechnungen unseres Instituts und stimmen ganz und gar nicht zu denen von RITCHIE und NORRISH. Nun haben diese Autoren es sich mit einer Deutung der Divergenz sehr bequem gemacht. Sie sagen, ohne sich um den Beweis zu bemühen: Die BODENSTEINSche Methode, Chlor und Chlorwasserstoff auszufrieren und aus dem Druck des übrigbleibenden Wasserstoffes auf den Umsatz zu schließen, tauge nichts, es sei nicht möglich, bei Gegenwart eines indifferenten Gases die kondensierbaren vollständig auszufrieren, und nach Wegnahmen der Kühlung fände eine ausreichende Mischung nicht in hinreichend kurzer Zeit statt.

Es darf wohl gesagt werden, daß wir diese beiden angeblich nicht erfüllten Bedingungen auch stets als wesentliche Voraussetzungen für die Brauchbarkeit des Verfahrens angesehen haben und uns überzeugt haben, daß sie erfüllt sind. Wir haben in dieser Abhandlung gezeigt, daß die von RITCHIE und NORRISH benutzte optische Analyse dieselben Ergebnisse liefert wie ein Ausfrieren in einem besonderen Kühlgefäß im Kreislauf der Gase. In der folgenden wollen wir nachweisen, daß das Kühlen in der besonderen Falle die gleichen Ergebnisse gibt wie das Kühlen des ganzen Gefäßes, wie es in unserem Institut meistens angewandt wurde — also diese Kritik unserer Arbeitsmethoden ist unberechtigt.

Aber sie ist auch gerade auf einige bei uns gemachte Arbeiten überhaupt gar nicht anwendbar. Die sind — UNGER¹⁾, später auch WINTER²⁾ — mit strömenden Gasen ausgeführt worden, also mit chemischer Analyse der Gaszusammensetzung — und gaben natürlich die gleichen Ergebnisse, wie die mit ruhenden Gasen und Ausfrieren gemachten.

Wir wollen uns die Kritik nicht so bequem machen, sondern versuchen, zu ermitteln, worin die abweichenden Ergebnisse von RITCHIE und NORRISH begründet sind. Das ist für die vermutliche Beziehung zwischen Umsatz und Quadratwurzel aus der Intensität des Lichtes leicht zu finden. Hier wenden RITCHIE und NORRISH ein prinzipiell unbrauchbares Verfahren zur Lichtschwächung an: sie schalten blaue Glasplatten in ihren Strahlengang, ohne zu bedenken,

¹⁾ MAX BODENSTEIN und WALTER UNGER, Z. physik. Chem. (B) 11 (1931) 253.

²⁾ MAX BODENSTEIN und ERWIN WINTER, S.-B. Pr. Akad. Wiss. 1933 VI.

daß sie dabei nicht nur die Intensität des Lichtes, sondern auch seine Farbe ändern, und da sie dann mit dem für das ursprüngliche Licht ermittelten Absorptionskoeffizienten die Absorption für das geschwächte berechnen, so ergibt das natürlich Fehler. Das läßt sich zahlenmäßig berechnen; da wir aber die Absorption der Blaugläser von RITCHIE und NORRISH nicht kennen, wollen wir mit dem von uns verwendeten BG 2 von Schott und Gen., Jena, eine solche Berechnung ausführen. Seine Durchlässigkeit ist nach den Angaben der Herstellerfirma:

	für 5460	5090	4800	4360	4050	3660	3340	3120 Å
	0'0001	0'0025	0'16	0'624	0'706	0'593	0'168	0'001

Der von uns gemessene Absorptionskoeffizient des Chlors entspricht einem Schwerpunkt des eingestrahlten Lichtes von etwa 4300 Å. Es muß also das stark durchgehende kurzwellige Licht in unserer Strahlung wesentlich schwächer vertreten sein als das langwellige — durchaus einleuchtend bei der Art der Lichtquelle und der Linsen. Wir kommen auf diesen Schwerpunkt, wenn das Licht von 4800 Å zu dem von 4360 und 4050 Å sich vor dem Blauglas wie 1000:100:12'5 verhält und das kurzwelligere praktisch gänzlich fehlt.

Dann haben wir folgende Verhältnisse:

	4800	4360	4050 Å	
Nach einer Scheibe BG 2	160	62	9	$\Sigma_1 = 231$
Absorptionskoeffizienten des Chlors:	0'011	0'074	0'181	
daher im Chlor absorbiert	1'76	4'59	1'63	$\Sigma_2 = 7'98$

Das Licht gehe jetzt durch eine zweite Scheibe BG 2.

Danach sind vorhanden:	25'6	39'7	6'4	$\Sigma_3 = 71'7$
Davon werden im Chlor absorbiert:	0'28	2'94	1'16	$\Sigma_4 = 4'38$

RITCHIE und NORRISH messen das Licht Σ_3 und nehmen davon als absorbiert im Chlor den Anteil Σ_2/Σ_1 an; das ergibt eine $\Sigma_5 = 2'42$.

Das Verhältnis der wirklich absorbierten Mengen ist daher: $\Sigma_2:\Sigma_4 = 7'98:4'38 = 1:0'548$. Das Verhältnis der errechneten 7'98:2'42 ist 1:0'303. Die Quadratwurzel aus dem letzteren ist 1:0'551, zufällig fast genau übereinstimmend mit dem direkten Verhältnis der wirklich absorbierten Menge.

Nun liegen die Verhältnisse bei RITCHIE und NORRISH natürlich nicht so kraß, wie wir hier gerechnet haben. Sie haben ihr Licht vorher durch Filter „einfarbig“ gemacht. Aber die üblichen Filter

schließen einen erheblichen Ballast an Rot und Ultrarot keineswegs aus¹⁾), und das kann ganz ähnliche Verhältnisse zur Folge haben, wie wir sie hier durchgerechnet haben. Zudem ist die von ihnen beobachtete Potenz der Chlorkonzentration auch nicht genau 0,5, sondern etwa 0,6.

Es ist daher — was natürlich nicht etwa eine neue Erkenntnis sein soll — durchaus verkehrt, durch farbige Gläser Lichtschwächungen vornehmen zu wollen, bei denen die Farbe sich nicht ändern soll, und die Angaben von RITCHIE und NORRISH über die Proportionalität zwischen Umsatz und Quadratwurzel aus der Intensität sind durch diesen Kunstfehler zu erklären.

Nicht ganz so einfach ist die hemmende Wirkung des Chlorwasserstoffes zu deuten, wenn auch bis zu einem gewissen Grade unsere Versuche der Tabelle 3 in der Änderung des Akkomodationskoeffizienten der Wand Andeutungen hierzu geben. Bei der auch bei den Versuchen von RITCHIE und NORRISH großen Kettenlänge — sie geben eine beobachtete Quantenausbeute von $5,6 \cdot 10^4$ an — muß sich jede Veränderung der Gelegenheit zum Kettenabbruch störend bemerkbar machen, und solche Gelegenheit ist bei ihren Versuchen noch keineswegs in denkbare Vollständigkeit ausgeschlossen. Ein Schliff und viele gefettete Hähne stellen bei ihrem Apparat solche Gelegenheiten dar, auch wenn sie mit dem praktisch dampfdrucklosen Apiezon Grease gefettet sind.

Wir haben Versuche gemacht, ob dies stören kann, und gefunden, daß das tatsächlich der Fall ist. Dazu wurde vor dem zum Reaktionsgefäß führende Ventil ein U-Rohr eingesetzt, in das etwas von dem „Shell Apiezon Grease L“ eingebracht war. Nun wurde das Chlor einmal direkt eingefüllt, d. h. es strömte innerhalb weniger Sekunden an dem Fett vorbei ins Reaktionsgefäß; ein anderes Mal wurde etwas Chlor aus seinem Vorratsgefäß in das mit Apiezonfett versetzte Rohr eingefüllt und erst nach einem Stehen über das Fett ins Reaktionsgefäß weitergeleitet; die übrigen Versuchsbedingungen wurden dabei konstant gehalten. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Tabelle 5.

Sie wurden alle mit sehr nahe 100 mm $Cl_2 + 100$ mm H_2 ausgeführt, die in je 5, 10, 20 Minuten gebildeten Mengen Chlorwasserstoff und die berechneten k -Werte genügen daher zur Charakterisierung.

¹⁾ Vgl. hierzu CHR. WINTHÉR, Z. Elektrochem. 43 (1937) 691.

Tabelle 5.

Ver- such	1		2		3		4		5		6	
	<i>t</i>	<i>HCl</i> $k \cdot 10^4$										
0	0	182	0	144	0	59	0	189	0	59	0	65
5	107·0	192	90·4	143	48·4	59	109·8	205	46·4	86	49·0	66
10	141·4	172	124·0	137	79·0	55	142·6	190	86·4	88	81·4	62
20	165·0	150·6	113·0		166·2		126·8				116·6	

1: Chlor direkt eingefüllt. 2: Chlor 20 Minuten über dem Fett. 3: Chlor 1 Stunde über dem Fett. 4: Chlor direkt eingefüllt. 5: Chlor 1 Stunde über dem Fett.
 6: Chlor $1\frac{1}{2}$ Stunde über dem Fett.

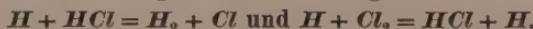
Auch hier wurde durch einstündiges Stehen des evakuierten, apiezonhaltigen Rohres und anschließend schnelles Einfüllen von Chlor (Versuch 4) gezeigt, daß das Langsamerwerden der Reaktion nicht auf inzwischen eingedrungenen Sauerstoff zurückzuführen ist. Es ist daher eindeutig festgestellt, daß Chlor bei Einwirkung auf das verwandte Apiezonfett flüchtige Reaktionsprodukte gibt, die die Salzsäurebildung hemmen. Die Quantenausbeute sank in diesen Versuchen bis auf $0\cdot96 \cdot 10^4$, während sie bei dieser Chlorprobe sonst im Durchschnitt das Fünffache betrug; hiernach scheint es auch erklärlich, daß bei den Versuchen anderer Autoren, bei denen die Gase vor Eintritt in das Reaktionsgefäß mit Fetthähnen in Berührung kamen, trotz sorgfältigster Reinigung der Ausgangsstoffe sich die Quantenausbeute nie über den maximalen Wert von $1\cdot0$ bis $1\cdot2 \cdot 10^5$ steigern ließ¹⁾). Natürlich gaben unsere Versuche keinen Abfall der *k*-Werte mit fortschreitendem Umsatz, also steigender *HCl*-Konzentration, wie das die von RITCHIE und NORRISH tun. Aber hier ist ja auch während des Versuches eine Einwirkung von Fett ausgeschlossen; bei RITCHIE und NORRISH ist diese um so länger, je länger der Versuch dauerte, kann sich also mit dem Fortschritt der Reaktion immer stärker auswirken und zu einem Abfall der *k*-Werte führen.

Die vermeintliche Wirkung einer hemmenden Wirkung des *HCl* bei sauerstofffreien Gasen läßt sich also auf einen — allerdings schwer zu vermutenden — Mangel der Versuchsanordnung von RITCHIE und NORRISH zurückführen, die der Proportionalität von Umsatz und

¹⁾ Z. B. M. RITCHIE und NORRISH, loc. cit. A. L. MARSHALL, J. physic. Chem. 33 (1929) 955. G. KORNFELD und H. MÜLLER, Z. physik. Chem. 117 (1925) 242. RUDOLF GOHRING, Z. Elektrochem. 27 (1918) 511.

Quadratwurzel aus der Intensität des absorbierten Lichtes auf einen Kunstfehler. Es liegt daher kein Grund vor, in unser altes Schema der Reaktion in sauerstofffreien Gasen neue Umsetzungen einzuführen.

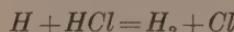
2. Direkte Messung des Geschwindigkeitsverhältnisses



Bearbeitet von ALFRED SOMMER und SUREN KHODSCHAIAN.

GEIB und HARTECK¹⁾ haben beobachtet, daß *p*-Wasserstoff, wenn in ihn unter kräftiger Belichtung Chlor in feinem Strahl einströmt, eine Umwandlung in die normale *o-p*-Mischung erfährt. Sie haben die Beobachtung als Nachweis für das Auftreten von *H*-Atomen in der Chlorknallgasreaktion gedeutet, die sich durch die Reaktion $H + H_{2p} = H_{2\text{normal}} + H$ bemerkbar machen. Zu einer quantitativen Auswertung waren die Versuche nicht geeignet, und so schien es uns zweckmäßig, sie unter definierten Bedingungen zu wiederholen.

Dabei stellte sich sehr bald heraus, daß diese Umwandlung des *p*-Wasserstoffes unmöglich auf der bekannten katalytischen Wirkung der *H*-Atome beruhen konnte; das Verhältnis zwischen gebildetem Chlorwasserstoff und dem umgewandelten *p*-Wasserstoff war in seiner Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer ganz anders, als sich unter dieser Annahme berechnete, und die Menge des letzteren war im Verhältnis zu der des ersten zweifellos zu günstig. Wir fanden dann, daß die Beobachtungen verständlich wurden, wenn die Zunahme der Konzentration des *o*-Wasserstoffes der Reaktion



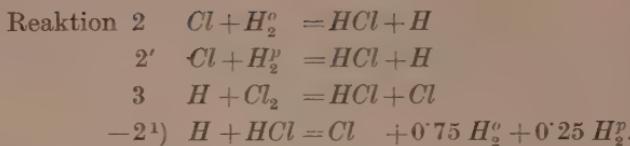
zugeschrieben wurde, die bei Zimmertemperatur den H_2 natürlich in normaler *o-p*-Mischung liefern mußte. Diese würde konkurrieren mit der Reaktion



und der Vergleich des gebildeten *o*-Wasserstoffes mit dem gebildeten Chlorwasserstoff erlaubte dann, die Geschwindigkeitskonstanten dieser beiden Reaktionen miteinander zu vergleichen.

Dafür berechnen wir die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen aus folgendem Schema, in dem Kettenanfang und Kettenende, die beiden gemeinsam sind, weggelassen sind:

¹⁾ K. A. GEIB und P. HARTECK, Z. physik. Chem. (B) 15 (1931) 116.



Hier ist

$$\begin{aligned}
 d[H] dt &= k_2[Cl] \cdot ([H_2^o] + [H_2^p]) - k_3[H] \cdot [Cl_2] - k_{-2}[H] \cdot [HCl] = 0. \\
 [Cl] &= [H] \cdot \frac{k_3[Cl_2] + k_{-2}[HCl]}{k_2[H_2 \text{ gesamt}]}.
 \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeiten der Chlorwasserstoffbildung und *p*-Wasserstoffumwandlung sind:

$$\begin{aligned}
 d[HCl] dt &= k_2[Cl] \cdot [H_2 \text{ gesamt}] - k_3[H] \cdot [Cl_2] - k_4[H] \cdot [HCl] \\
 d[H_2^o]/dt &= 0.75 k_{-2}[H] \cdot [HCl] - k_2[Cl] \cdot [H_2^o].
 \end{aligned}$$

Setzen wir hier hinein den Wert für $[Cl]$, so resultiert:

$$\begin{aligned}
 d[HCl]/dt &= 2k_3[H] \cdot [Cl_2] \\
 d[H_2^o]/dt &= [H] \cdot (0.75 k_{-2}[HCl] - G^o(k_3[Cl_2] - k_{-2}[HCl])).
 \end{aligned}$$

wo G^o für $[H_2^o]$ $[H_2 \text{ gesamt}]$, den Gehalt an *o*-Form, steht.

Dividieren wir diese beiden Gleichungen durcheinander, so folgt:

$$\frac{d[H_2^o]}{d[HCl]} = \frac{k_{-2}[HCl] \cdot (0.75 - G^o) - k_3[Cl_2] \cdot G^o}{2k_3[Cl_2]} = \frac{k_{-2}[HCl] \cdot (0.75 - G^o)}{2k_3[Cl_2]} - \frac{1}{2} G^o,$$

und das läßt sich umformen zu:

$$\frac{k_3}{k_{-2}} = \frac{[HCl] \cdot d[HCl] \cdot (0.75 - G^o)}{[Cl_2] \cdot (2d[H_2^o] + d[HCl]G^o)}.$$

Wir erhalten also das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten ausgedrückt in lauter meßbaren Größen, wenn wir für die Differentiale endliche Differenzen und für die Konzentrationen $[HCl]$, $[Cl_2]$, G^o Mittelwerte zwischen Anfangs- und Endzustand setzen. Dabei ist vorausgesetzt, daß wir nicht mit zu großen Intervallen operieren; wir können aber auch mit streng stationären Systemen arbeiten, indem wir strömende Gase benutzen, in denen in Gefäßen der üblichen Form mit den üblichen Strömungsgeschwindigkeiten die Gase ständig durch Konvektion vollständig gemischt sind, so daß für alle Konzentrationen streng die Endkonzentrationen eingesetzt und die Umsätze beliebig groß genommen werden können¹⁾.

¹⁾ 2 als Bezeichnung der Gegenreaktion von 2 gemäß CHRISTIANSEN, Z. physik. Chem. 128 (1927) 430. ²⁾ MAX BODENSTEIN und KARL WOLGAST, Z. physik. Chem. 61 (1908) 4.

Versuche in strömenden Gasen.

In dieser Weise sind die ersten Messungen dieser Untersuchung ausgeführt worden¹⁾. Zunächst wurde dabei in einigen Versuchen festgestellt, daß bei der Reaktion (-2) $H + HCl$ nicht etwa eine andere H_2 -Mischung entsteht als die normale, und daß bei der Reaktion (3) $Cl + H_2$ nicht etwa eine der H_2 -Formen bevorzugt reagiert. Beides hätte sich durch eine Änderung des *o*-Gehaltes beim Ausgehen von der normalen Mischung erkennbar machen müssen. Solche Versuche sind mehrfach angestellt worden, mit eindeutig negativem Resultat, z. B.:

Eintretend je Stunde	Ausgehend je Stunde
I 89·5 Millimole H_2 mit 75·0% <i>o</i>	57·2 Millimole H_2 mit 75·0% <i>o</i>
II 93·4 Millimole H_2 mit 75·0% <i>o</i>	60·9 Millimole H_2 mit 75·4% <i>o</i>
III 95·0 Millimole H_2 mit 75·0% <i>o</i>	60·8 Millimole H_2 mit 75·0% <i>o</i>

Die Hauptversuche wurden folgendermaßen ausgeführt. Wasserstoff strömte durch ein Gefäß mit Aktivkohle, das bei einigen Messungen in flüssigem Wasserstoff, bei den meisten in flüssigem Stickstoff gekühlt wurde; ihm wurde hinter diesem Gefäß Chlor beigemischt, und danach gingen beide Gase durch ein kurzes zylindrisches Reaktionsgefäß, das durch einen übergestülpten Aluminiumblock temperiert und von unten belichtet werden konnte. Aus dem gingen sie durch eine Säule Schwefelsäure zum Absorber oder nach Einstellung stationärer Verhältnisse für 3 bis 5 Minuten für die Analyse durch zwei mit Jodkaliumlösung gefüllte Waschflaschen, deren Inhalt mit Thiosulfat titriert das unveränderte Chlor und nach Zusatz von Jodat ebenso behandelt die gebildete Salzsäure ergab. Der eintretende Wasserstoff ergibt sich dabei aus Stromstärke \times Zeit der elektrolytischen Entwicklung oder auch durch Messung des an der Anode entwickelten Sauerstoffes, das eintretende Chlor aus der Summe von analytisch ermitteltem Chlor und Chlorwasserstoff, der austretende Wasserstoff aus der Differenz des eintretenden und des in Chlorwasserstoff umgewandelten. Alle Größen wurden in Millimol/Stunde umgerechnet. Der *o*-Gehalt des Wasserstoffes wurde durch die Wärmeleitfähigkeit an Proben bestimmt, die, vor dem Kohlegefäß, zwischen Kohlegefäß und Reaktionsgefäß und hinter dem letzteren in langsamem Strome entnommen, zunächst in eine Falle gingen, in der Chlor und Chlorwasserstoff ausgefroren wurden, und

¹⁾ Einzelheiten in der Dissertation ALFRED SOMMER. Berlin 1934.

dann in das übliche Leitfähigkeitsgefäß. Die Differenz der beobachteten Leitfähigkeit für die gemessene und die Gleichgewichtsprobe wurde dabei als Maß für die Umrechnung der Leitfähigkeit nach der Reaktion auf *o*-Gehalt benutzt.

Über die Einzelheiten der Anordnung soll hier nicht berichtet werden, sie sind in der Dissertation SOMMER wiedergegeben; auch die Ergebnisse der Messungen sollen nur summarisch angegeben werden. Es lieferten

9 Versuche bei 160°	7 Versuche bei 160°	7 Versuche bei 90°	8 Versuche bei 30°
Kühlung fl. Wasserstoff	Kühlung fl. Stickstoff	Kühlung fl. Stickstoff	Kühlung fl. Stickstoff
k_3/k_{-2}	29 bis 71	29 bis 37	42 bis 65
Mittel	48	33	59
			34 bis 145
			77

Die Versuche mit Kühlung in flüssigem Wasserstoff litten unter der Tatsache, daß der mäßig große Vorrat an diesem zur Eile zwang, wodurch die Einstellung des stationären Zustandes sowohl wie die Ausführung der Messungen nicht sorglich genug gestaltet werden konnten. Die Versuche bei 30° geben sehr stark schwankende Werte. Hier war die prozentische Änderung des *o*-Gehaltes so klein, daß sie sich der Grenze der Meßgenauigkeit, 0,5%, näherte. Bei den in der Mitte aufgeführten Reihen aber war die Übereinstimmung der Einz尔werte sehr befriedigend, und auch der Mittelwert bei 30° sollte durch die wohl genügende Häufung der Einzelmessungen brauchbar sein.

Hauptsächlich um in der Gegend der Zimmertemperatur zuverlässigere Werte zu erhalten, haben wir die Arbeit wiederholt, und zwar zunächst nach einer im Grunde gleichen Methode, dann nach einer ganz anderen. Es sei das Ergebnis vorausgenommen, daß die Werte für k_3/k_{-2} überall wesentlich höher gefunden wurden. Das soll in den folgenden Seiten näher ausgeführt werden. Der Grund der Abweichung war nicht leicht zu finden. Er liegt zweifellos auf Seite der vorstehend beschriebenen Messungen, und deswegen sind diese nur kurz referiert worden. Wir wollen auf ihn weiter unten zurückkommen.

Zunächst wurde an der Versuchsanordnung von SOMMER wenig geändert. Es wurde, um einer vollkommenen konvektiven Durchmischung der Gase im Reaktionsgefäß noch sicherer zu sein, ein Gefäß von elliptischem Querschnitt genommen, in das die Gase so einströmten, daß sie dabei möglichst ausgiebig Wirbel bildeten. Dabei wurde, mehr zufällig als absichtlich, die Belichtung schwächer

und diffuser gehalten. Das Ergebnis war eine Versuchsreihe bei Zimmertemperatur, die ganz wesentlich höhere Werte für k_3/k_{-2} gab. Bei 30° lieferten sieben Versuche bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff die Werte

245, 165, 166, 211, 206, 165, 252, im Mittel 201 gegen 77 der früheren Arbeit.

Versuche in ruhenden Gasen.

Daraufhin beschlossen wir, nach einer statischen Methode zu arbeiten und bei dieser die Konzentration von HCl der von Cl_2 gegenüber möglichst groß zu halten, um die nach diesen Beobachtungen sehr ungünstige Reaktion der H-Atome mit dem ersteren zu fördern. Der dazu verwandte Apparat war so gebaut, daß in ein großes, in einem Siedemantel auf 100° oder 198° oder in strömendem Wasser auf 30° gehaltenes Reaktionsgefäß $p\text{-}H_2$, HCl und Cl_2 zu beliebigen am Quarzglasmanometer gemessenen Drucken eingelassen werden konnten. Durch einige Minuten dauernde Belichtung wurden die Umsetzungen vollzogen, während die Gase ständig durch eine Zirkulationspumpe umgetrieben wurden. Nach geeigneter Zeit wurde die Belichtung unterbrochen und, wie in der vorstehend mitgeteilten Untersuchung von v. MÜFFLING, eine kleine in die Leitung eingeschaltete Falle mit flüssiger Luft gekühlt, so daß Chlor und Chlorwasserstoff ausfroren. Der Druck des dabei bleibenden Wasserstoffes gab das Maß für die Bildung von Chlorwasserstoff. Jetzt wurde aus der Leitung eine Probe Wasserstoff gezapft für die Feststellung der Leitfähigkeit, die in üblicher Weise gemessen und mit der von 99,7%igem p -Wasserstoff und normalem Wasserstoff verglichen wurde, nochmals der Druck des verbliebenen Wasserstoffes gemessen, Chlor und Chlorwasserstoff wieder verdampft und durch neue Belichtung eine neue Messung eingeleitet.

An Einzelheiten ist dabei folgendes zu erwähnen. Das Reaktionsgefäß war ein Rohr von etwa 5 cm Durchmesser und 1 l Inhalt, senkrecht in einem gläsernen Siedemantel angeordnet. Die Zirkulationspumpe war eine doppeltwirkende mit vier Ventilen, bei der jeder Her- und Hingang des Kolbens Gas förderte, ähnlich der eleganteren und zuverlässigeren Form, die kürzlich von BRENSCHEDE¹⁾ beschrieben worden ist. Der zur Entnahme der Wasserstoffproben bestimmte Hahn war so gebaut, daß alle als schädliche Räume

¹⁾ W. BRENSCHEDE, Z. physik. Chem. (A) 178 (1936) 74.

wirkenden Bohrungen vermieden waren. Die Abb. 2 zeigt ihn. Er wurde wie alle übrigen mit Apiezonfett geschmiert; Glasventile waren unnötig, da die Häufigkeit und die Art der Kettenabbrüche als beiden verglichenen Reaktionen gemeinsam gleichgültig war, ebenso wie der

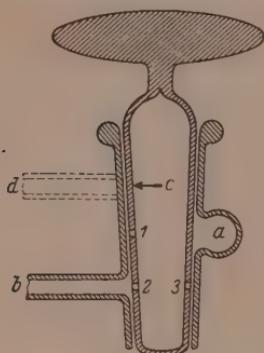


Abb. 2. Hahn ohne schädlichen Raum zur Entnahme der Wasserstoffproben. Horizontaler Schnitt. *a* ist der Querschnitt der senkrecht stehenden Leitung, an welche die Hülse als Kreuzstück angesetzt ist. Das Kücken ist hohl und trägt die Bohrungen 1, 2, 3. In der gezeichneten Stellung wird es durch die Leitung *b* leer gepumpt, bei Drehung um 180° füllt es diese aus der Leitung *a*. Wenn die der Leitung *b* gegenüberliegende Bohrung an die Stelle *c* verlegt wird und ihr zugeordnet eine weitere Leitung *d* angesetzt wird, kann der Hahn auch als Dreieweghahn dienen.

Maß für die angewandte Menge der drei Gase bilden natürlich die Druckmessungen beim Einfüllen, für ihre Veränderungen die Millimeter Wasserstoff nach dem Ausfrieren (die infolge der Kleinheit der Falle nur einer ganz geringen Korrektur wegen der Temperaturunterschiede bedurften).

Die Tabelle gibt nach der Nummer des Versuches und der Bezeichnung der Periode (die gelegentlich nur eine einzige war) den

Beginn der Ketten, wodurch eine Konstanthaltung und Messung der Intensität der Belichtung unnötig wurde.

Es wurde zunächst eine größere Zahl von Messungen, bei 100° ausgeführt, um die Brauchbarkeit der abgeleiteten Gleichung zu prüfen. Deren Ergebnisse gibt Tabelle 6 wieder. Die meisten dieser Versuche sind so gemacht worden, daß in mehreren hintereinander geschalteten Etappen das Chlor, das immer nur in mäßigen Konzentrationen zugegen war, weitgehend aufgebraucht wurde. Der in etwa der doppelten Konzentration angewandte Wasserstoff wurde dabei etwa zu einem Drittel verbraucht, der stets reichlich vorhandene Chlorwasserstoff nahm in bescheidenem Maße zu. Die Änderungen des Wasserstoffdruckes stammten während der einzelnen Versuchsperioden aus dem Verbrauch durch die Reaktion, zwischen je zwei Perioden aus der Abzapfung zur Probenahme für die Leitfähigkeitsmessung; die Drucke von Chlor und Chlorwasserstoff werden durch diese Probenahme nicht berührt, da diese Gase ja während der Zeit ausgefroren sind. Das

Tabelle 6. 100° C.

Nr.	H_2		1000	100	Cl_2		HCl		k_3 k_{-2}
	Anfang	Ende			G°	ΔH_2°	Anfang	Ende	
1a	92	76	36	246	40	24	800	832	107
1b	73	59	83	230	24	10	832	860	153
1c	57	53	122	174	10	6	860	868	130
1d	51	47	203	331	6	2	868	876	129
2a	90	77	37	215	40	27	815	841	97
2b	74	62	80	222	27	15	841	865	116
2c	60	55·5	109	125	15	10·5	865	874	119
2d	54	49·5	154	169	10·5	5·5	874	884	149
3a	94	69	85	558	41	16	800	850	76
3b	66	58	126	561	16	8	850	866	146
4	91	62	40	443	41	12	802	860	115
5a	91	73·5	45	304	40	22·5	804	839	99
5b	72	62	82	184	22·5	12·5	839	859	134
5c	60	52·5	148	285	12·5	5·5	859	874	124
6a	89·5	86·3	12	77	41	37·8	805	811	62
6b	84·0	72·5	34	146	37·8	26·3	811	834	125
6c	71	62	64	156	26·3	17·3	834	843	121
7a	71	64·1	38	222	30·5	23·6	794	808	64
7b	62	50·5	87	213	23·6	12·1	808	831	131
8a	90·7	76·2	19	118	60·0	45·5	804	833	124
8b	74·5	56·0	59	188	45·5	27·0	833	870	119
8c	53·3	41·1	126	204	27·0	14·8	870	895	107
9a	90·0	70·6	40	255	50·5	31·1	797	835	96
9b	68·2	55·5	76	149	31·1	18·4	835	861	135
9c	52·5	44·0	145	239	18·4	10·4	861	877	95
10a	81·6	75·1	23	148	26·5	20·0	813	816	108
10b	73·4	63·6	76	314	20·0	10·2	816	836	104
10c	61·6	56·0	125	231	10·2	4·6	836	847	127
11a	80·0	57·0	39	198	40·0	17·0	437	483	110
11b	55·9	44·9	90	186	17·0	6·0	483	505	125
11c	42·8	39·5	153	219	6·0	2·7	505	512	95

Mittel 114

Druck des Wasserstoffes am Anfang und Ende jeder Periode, dann das Tausendfache des Gehaltes an *o*-Form. Das ist für jede Periode a am Anfang = 3 (99·7% *p*-Form); es ist daher jedesmal nur die für das Ende jeder Periode gemessene Zahl angegeben, die gleichzeitig für den Anfang der nächsten gilt. Dann folgt, aus den drei ersten Säulen berechnet, $100 \Delta H_2^\circ$, dann die Drucke von Chlor und Chlorwasserstoff, aus denen auch das ΔHCl ohne weiteres abzulesen ist, und schließlich das k_3/k_{-2} .

In diesen Versuchen sind die Drucke des Wasserstoffes wenig variiert, dagegen das für die Konkurrenz der beiden Reaktionen wichtige Verhältnis von Chlor zu Chlorwasserstoff in sehr weiten Grenzen; die mittleren Werte gehen von 4:872=1:218 (Versuch 1d) bis 29:460=1:16 (Versuch 11a). Die Werte für das Verhältnis der

Geschwindigkeitskonstanten werden dadurch nicht beeinflußt. Ihre Konstanz ist nicht glänzend, doch sind die Schwankungen völlig regellos, ohne Zweifel nur bedingt durch die Ungenauigkeit der Messungen. Von denen ist die der Änderung der *o*-Gehaltes des Wasserstoffes natürlich die unsicherste, doch besitzen auch die Messungen der Druckänderungen des Wasserstoffes nicht die übliche Sicherheit infolge der ungleichen Temperatur der einzelnen Teile des Apparates und deren Schwankungen, die nur mit besonderen, bei der an sich schon erheblichen Kompliziertheit des Ganzen nicht angewandten Mitteln hätte vermieden werden können.

Der benutzte Wasserstoff war von mit flüssigem Wasserstoff gekühlter Kohle — die natürlich mit allen Kautelen vorbehandelt war — desorbiert und in einem Glasballon gesammelt, dessen Inhalt jedesmal innerhalb 1 Woche aufgebraucht war. Es war bei dieser kurzen Zeit kaum mit einer irgend merklichen Umwandlung zu rechnen, zudem wurde auch innerhalb derselben ein- oder zweimal durch Vergleich von einer frisch mit flüssigem Stickstoff hergestellten Probe eines 51.3%igen *p*-Wasserstoffes der Gehalt des Vorrates nachgeprüft und unverändert gefunden.

Zur Sicherheit wurde schließlich einmal nachgerechnet, ob eine mäßige Änderung des *o*-Gehaltes das errechnete k_3/k_{-2} beeinflußt. Das ist nicht der Fall. Die Versuche 1a bis 1d der Tabelle geben unter der Annahme, daß der Wasserstoff statt 0.3% von vornherein 2.3% *o*-Form enthalten hätte, daß die möglichen Änderungen der Leitfähigkeit also einer Spanne von 2.3 bis 75.0% entsprächen, für das Konstantenverhältnis die Werte

	104	148	129	128	
gegenüber	107	153	130	129	der Tabelle.

Ebensowenig kann die Katalyse der *p*-Umwandlung durch die *H*-Atome stören. Ihre Konstante ist, wie wir in einer späteren Abhandlung zeigen wollen, bei 198°, der höchsten hier verwendeten Temperatur, fast 3000mal so klein als die der Reaktion $H + Cl_2 = HCl + Cl$ und damit noch 40mal so klein als die von $H + HCl = H_2 + Cl$. Es braucht daher auf sie keine Rücksicht genommen zu werden.

Schließlich ist noch eine Fehlerquelle zu erörtern, die eine Umwandlung des *p*-Wasserstoffes hervorrufen könnte, die Anwesenheit von Sauerstoff. Dieser hätte ausschließlich mit dem Chlor eingeschleppt werden können, der Wasserstoff ist nach der Desorption

von der Kohle bei 20° sicher sauerstofffrei, der Chlorwasserstoff war sorgfältigst durch Fraktionieren von leichter flüchtigen Stoffen befreit, der Apparat stets gründlich leergepumpt — nur das einer Bombe entnommene Chlor war keiner besonderen Behandlung unterworfen worden. Aber wenn sein Gehalt an Sauerstoff selbst 1% betragen hätte — ein Gehalt, der sicher 10 mal größer ist, als er vorkommt, so hätte er in den bei uns angewandten Zeiten günstigsten Falles 0'05% Veränderung des *o*-Gehaltes bewirken können, was unsere Messungen nicht stören würde.

Die Messungen sind dann auf Zimmertemperatur und auf 198° ausgedehnt worden, die Tabellen 7 und 8 bringen die Ergebnisse.

Tabelle 7. 30° C.

Nr.	<i>H₂</i>		1000	100	<i>Cl₂</i>		<i>HCl</i>		k_3 k_{-2}
	Anfang	Ende			<i>G°</i>	$\Delta H_{\text{z}}^{\circ}$	Anfang	Ende	
1	70	49	29	121	40	19	423	465	151
2	79	47	53	225	40	8	707	771	226
3	83	56	42	210	40	13	850	905	239
4	70	44	31	234	31	5	847	899	288
5	91	42	69	263	60	11	747	845	179
6	82	50	34	295	40	8	847	911	208
7a	91'3	63'8	55	324	40'0	12'5	1018	1073	222
7b	62'6	54'9	91	156	12'5	8'7	1073	1088	304
7c	52'9	51'4	108	74	4'8	3'3	1088	1091	291
8a	91'3	77'5	16	97	41'0	27'2	1158	1185	317
8b	75'5	60'8	52	195	27'2	12'5	1185	1214	259
8c	58'5	52'9	81	125	12'5	6'9	1214	1225	302

Mittel 249

Tabelle 8. 198° C.

Nr.	<i>H₂</i>		1000	100	<i>Cl₂</i>		<i>HCl</i>		k_3 k_{-2}
	Anfang	Ende			<i>G°</i>	$\Delta H_{\text{z}}^{\circ}$	Anfang	Ende	
1a	90'9	65'4	123	777	40'0	15'4	614	663	50
1b	64'5	56'7	213	417	15'4	7'6	663	679	45
1c	55'2	52'2	283	300	7'6	4'6	679	685	46
2	90'6	80'4	41	608	18'0	4'8	663	683	57
3a	90'2	61'9	126	755	40'0	11'7	732	788	57
3b	61'0	53'3	233	482	11'7	4'0	788	804	70
4a	90'3	70'3	51	662	40'0	20'0	861	901	54
4b	69'1	59'3	135	353	20'0	10'2	901	920	74
4c	58'4	52'8	228	490	10'2	4'6	920	931	59

Mittel 57

Der Temperaturquotient der Größe k_3/k_{-2} entspricht natürlich dem Unterschied der Aktivierungswärmern der beiden Reaktionen. Eine Zusammenstellung der Daten gibt

Tabelle 9.

$t^{\circ} \text{ C}$	T	k_3/k_{-2}	$\log (k_3/k_{-2})$	$q_3 - q_{-2}$	cal
30	303	249	2.396	2290	
100	373	114	2.057	2620	2440
198	471	57	1.755		

Die letzte Zahl wird in einer späteren Abhandlung dieser Reihe für die Ermittlung der Absolutwerte der Konstanten der Teilreaktionen der Chlorwasserstoffbildung gute Dienste leisten.

Die Ergebnisse dieser Messungen stimmen, wie das schon oben erwähnt wurde, gar nicht überein mit denen, die von SOMMER an strömenden Gasen ermittelt worden waren. Zwischen beiden Messungsreihen lag, wie auch schon erwähnt, eine, von KHODSCHAIAN im Anschluß an SOMMERS Methode ausgeführte, bei der nur die Form und die Belichtung des Reaktionsgefäßes geändert wurde, und, was noch nicht erwähnt wurde, eine mit ruhenden Gasen von v. MÜFFLING vorgenommen. Die erstere gab bei 30° für k_3/k_{-2} im Mittel 201, die letztere 190, jede in einigen wenigen Versuchen, die dann durch die der vorliegenden Reihe sehr nahe verifiziert wurden.

Danach kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die Ergebnisse von SOMMER durch irgendeinen Fehler entstellt sind. Nach allerlei vergeblichen Versuchen sind wir zu folgender Deutung gelangt: die absolute Geschwindigkeit der Chlorwasserstoffbildung war dort sehr groß, 100 Millimole HCl je Stunde, das entspricht $40 \text{ cm}^3/\text{l}'$ (für Zimmertemperatur gerechnet) oder in dem 320 cm^3 großen Gefäß $\frac{1}{8}$ des Inhaltes l' , entsprechend einem Druck von $760/8 \text{ mm}$ (für Zimmertemperatur) — $94 \text{ mm } HCl \text{ l}'$. Nun wissen wir aus den Erfahrungen vieler Arbeiten, daß 10 mm je Minute eine Reaktionsgeschwindigkeit ist, die zwar schon einen kräftigen DRAPER-Effekt, d. h. merkliche Temperaturzunahme der Gase gibt, aber noch keine Störung durch Überhitzung, weil der Temperaturkoeffizient der Chlorwasserstoffbildung sehr klein ist. Die 9fache Geschwindigkeit wird aber sicherlich eine erhebliche Überhitzung geben. Es ist auch durchaus möglich, daß der Reaktionsraum tatsächlich in SOMMERS Versuchen wesentlich kleiner war, d. h. daß der Umsatz sich gleich beim Eintritt der Gase fast in Form einer Flamme vollzog. In diesem Sinne spricht die Tatsache, daß bei der Wiederholung der Versuche viel größere, wie wir heute sagen können, im ganzen richtige Werte erhalten wurden, obschon nichts weiter geändert war, als daß die auch früher schon sehr vollständige Durchmischung im Gefäß durch dessen besondere

Form noch weiter gefördert worden war und durch eine andere Stellung der Lampe ihre zu lebhafte Wirkung verhindert war — ohne daß an diese Wirkung der Änderung im mindesten gedacht war. In diesem Sinne spricht auch die von SOMMER gemachte Beobachtung, daß bei einzelnen Versuchen ganz herausfallend große p -Wasserstoffumwandlungen gemessen wurden. Es ist sehr plausibel, daß hier eine fast explosive Umsetzung mit ganz wesentlich erhöhter Temperatur stattgefunden hat.

Natürlich müßte eine Überhitzung die Werte für k_3/k_{-2} verkleinern. Daß sie trotzdem in sich ganz gut stimmen, ist eine der Tücken des Objekts, die beim Chlorknallgas schon zu so vielen Irrtümern Anlaß gegeben haben. So ist es gut, daß der Fehler infolge der Fortführung der Untersuchung erkannt worden ist. Ich würde über diese Messungen hier gar nicht berichtet haben, nachdem sie als fehlerhaft erkannt sind, wenn sie nicht schon in die Literatur übergegangen wären¹⁾.

Was schließlich die Behauptung von RITCHIE und NORRISH anlangt, die Geschwindigkeit der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ sei 1,7 mal so groß (bei Zimmertemperatur) wie die von $H + Cl_2 = HCl + Cl$, so wird sie durch die vorliegenden direkten Messungen in schlagendster Weise widerlegt. Die richtige Zahl verhält sich zu der von den englischen Autoren errechneten wie 1:424.

Dem Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt sind wir für die Gewährung von 8 l flüssigem Wasserstoff zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ K. H. GEIB, „Atomreaktionen“ in Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften XV (1936), S. 63. Doch werden sie dort nicht in irgendeinem Sinne verwendet, der eine nachträgliche Korrektur nötig macht.

Abschlußarbeiten am Chlorknallgas. III¹⁾.

Die Kettenabbrüche in sauerstoffhaltigen Gasen.

Von

Max Bodenstein und Herbert F. Launer²⁾.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 27. 1. 41.)

•

Versuche mit Gasen von stets 25 mm O_2 , von 598—8 mm H_2 , 495—40 mm Cl_2 , 10—743 mm HCl , ferner solchen mit Zusätzen einer Reihe von Fremdgasen erweisen, daß als stabilisierender Dreierstoßpartner in der kettenabbrechenden Reaktion $H + O_2 + M = HO_2 + M$ HCl weitaus das wirksamste Gas ist, dem die anderen mit Abstand und mit zwischen ihnen abgestuften Werten folgen. Neben diesen Gasen wirkt aber auch die Wand als Dreierstoßpartner, und neben dem Kettenabbruch durch $H + O_2 + M$ macht sich der durch $Cl \rightarrow$ Wand bemerkbar. Auch eine neue Reaktion $Cl + O_2 + HCl = HO_2 + Cl_2$ ist in Rechnung zu setzen, nachdem sie sich experimentell hat verifizieren lassen.

Das HO_2 setzt sich mit H_2 und HCl zu H_2O_2 , mit Cl_2 zu ClO_2 um, die ihrerseits durch Cl und H zu stabilen Endprodukten abgebaut werden.

Das diese Reaktionen umfassende Schema führt zu einer gar nicht übermäßig komplizierten Gleichung, die mit ausprobierten Werten für die relativen Wirkungsgraden der einzelnen Gase und der Wand die Versuche gut darstellt. Der je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Wirkungsgrad der Wand, der unter Umständen den der einzelnen Gase weit überwiegt, ist der Anlaß für die außerordentlich verschiedenen Reaktionsgleichungen, die in den verschiedenen Laboratorien beobachtet worden sind. Sie lassen sich unter Berücksichtigung dieser Tatsache einheitlich beschreiben, was in einer späteren Abhandlung V näher ausgeführt werden soll.

In den in der Abhandlung II dieser Reihe besprochenen Arbeiten von RITCHIE und NORRISH³⁾ ist gezeigt worden, daß auch in sauerstoffreichen Gasen HCl einen sehr deutlichen hemmenden Einfluß auf die Geschwindigkeit seiner photochemischen Bildung aus $H_2 + Cl_2$ ausübt. Das wird in der Berechnung der Beobachtungen zurückgeführt einmal auf eine begünstigte Konkurrenz der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ gegenüber der $H + Cl_2 = HCl + Cl$, andererseits auf eine Reaktion $H + HCl + O_2 = H_2O + ClO$. Daß das Stattfinden

¹⁾ Abhandlung I und II dieser Reihe, S.-B. Pr. Akad. Wiss. 1936 I und Z. physik. Chem. (B) 48 (1941) 239. ²⁾ Jetzt National Bureau of Standards Washington D.C. U.S.A. ³⁾ M. RITCHIE und R. C. W. NORRISH, Proc. Roy. Soc. London A 140 (1933) 99, 112, 713.

der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ in der Atomkette, wenn der Kettenabbruch durch Verbrauch der H -Atome erfolgt, keine Hemmung darstellt, und daß überdies die Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ neben $H + Cl_2 = HCl + Cl$ bei Zimmertemperatur außer bei ganz extremen Verhältnissen von $(H_2):(Cl_2)$ nicht in Betracht kommt, ist in der Abhandlung II gezeigt worden.

Die Deutung also, die RITCHIE und NORRISH der Hemmung durch HCl geben, ist bestimmt falsch. Aber die Tatsache dieser Hemmung geht aus ihren Versuchen mit der gleichen Bestimmtheit hervor¹⁾. Auf der anderen Seite war diese Hemmung in den früheren Arbeiten unseres Instituts²⁾ nicht beobachtet worden. Wir haben daher gleich nach Erscheinen der ersten Notiz von NORRISH und RIDEAL in Nature³⁾ — November 1932 — Versuche begonnen, um den Widerspruch aufzuklären. Warum darüber erst jetzt berichtet wird, ist in II, S. 241, gesagt worden.

Als Ergebnis der Arbeit sei vorweggenommen, daß sie das experimentelle Ergebnis der von den englischen Kollegen beobachteten Hemmung für die sauerstoffhaltigen Gase voll bestätigt haben, daß sie aber zu einer wesentlich anderen Deutung derselben geführt haben und von da aus zu der Möglichkeit, die scheinbar so widersprüchsvollen Ergebnisse der Chlorknallgasarbeiten der verschiedenen Schulen durch ein gemeinsames Schema zu beschreiben.

Die Durchrechnung des gesamten Versuchsmaterials in diesem Sinne soll in einer folgenden Abhandlung V gebracht werden. Hier wollen wir nur über unsere Versuche und deren Berechnung berichten.

Versuchsanordnung.

BODENSTEIN und DUX⁴⁾ hatten zur Verfolgung des Umsatzes das Verfahren eingeführt, das Reaktionsgefäß nach jeder Belichtung mit flüssiger Luft zu kühlen. Dabei werden Chlor und Chlorwasserstoff ausgefroren, und der Druck des zurückbleibenden Wasserstoffes gibt ein Maß für den Fortschritt der Reaktion. RITCHIE und NORRISH erklären das Verfahren für bedenklich, weil in Gegenwart eines inerten Gases ein vollständiges Ausfrieren nicht gewährleistet sei, und weil andererseits beim Wiederanwärmen die langsame Diffusion

¹⁾ Sie ist inzwischen durch neuere Messungen von RITCHIE. J. chem. Soc. London 1937, 857 erhärtet worden. ²⁾ MAX BODENSTEIN und W. DUX, Z. physik. Chem. 85 (1913) 297. NATHANIEL THON, Z. physik. Chem. 124 (1926) 327.

³⁾ Nature 129 (1932) 243. ⁴⁾ MAX BODENSTEIN und W. DUX, Z. physik. Chem. 85 (1913) 297.

keine vollkommene Mischung erlaube. Das sind zwei völlig unberechtigte Vorwürfe: in einem allseitig mit flüssiger Luft umgebenen Gefäß von ein paar Zentimeter Durchmesser ist das Ausfrieren — natürlich mit Ausschluß der schädlichen Räume, die sich leicht klein genug halten lassen — in weniger als 1 Minute vollständig, und wenn beim Wiederanwärmen ein dem Querschnitt des Gefäßes fast völlig

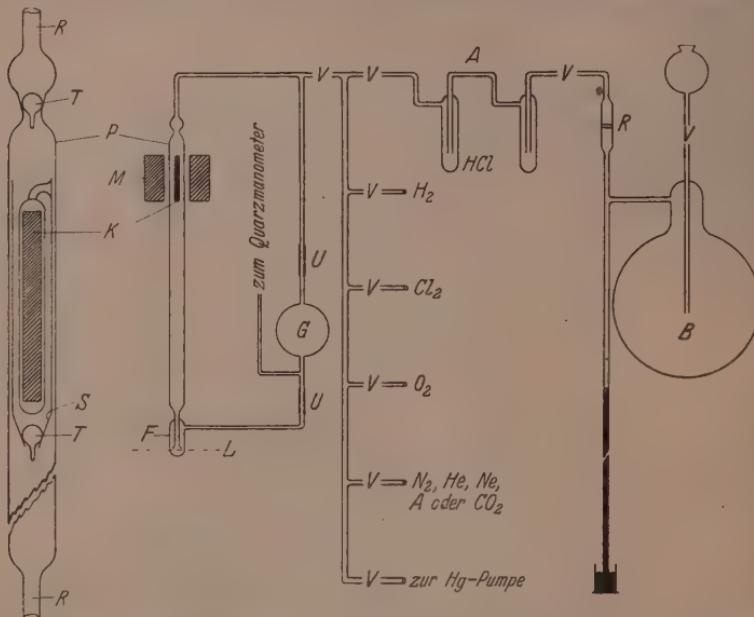


Abb. 1. Links herausgezeichnet die Pumpe nach LIVINGSTONE: *R* Ringleitung, *TT* Ventile, *S* Kolben, *K* Eisenkern. Hauptteil der Abbildung: *M* Magnet zur Bewegung des Kernes *K*. *F* Ausfriergefäß, das nur bis *L* gekühlt wird, *G* zylindrisches Reaktionsgefäß bei den Hauptversuchen aus Quarzglas, 87 cm³, mit planen Fenstern von 33 mm Abstand, *UU* Übergangsstücke Quarz-Thürlinger Glas, *VV* Glasventile, *B* Kolben zur Entwicklung von *HCl*, *R* Glasfritte. *HCl* Vorrat von flüssigem *HCl*, in *CO₂*-Kühlung, nach Fraktionierung bei *A* abgeschmolzen.

ausfüllender Glaskörper elektromagnetisch ein paar Mal auf- und abbewegt wird, so ist wahrhaftig nicht einzusehen, wie die Mischung unvollkommen bleiben soll. Zudem haben ja mehrere Arbeiten unseres Instituts, bei denen ganz andere Analysenmethoden benutzt wurden¹⁾, durchaus keine abweichenden Ergebnisse geliefert.

¹⁾ MAX BODENSTEIN und WALTER UNGER, Z. physik. Chem. 117 (1925) 242.
MAX BODENSTEIN und ERWIN WINTER, Abhandlung I dieser Reihe.

Aber wir haben trotzdem die Methode etwas modifiziert. Denn das Ausfrieren von Chlor und Chlorwasserstoff auf den Gefäßwänden könnte diese vielleicht in ihrer Wirksamkeit gegenüber den Zwischenstoffen der Reaktion ändern, und da wir heute wissen, wie stark diese Einflüsse den ganzen Habitus der Reaktion beeinflussen können, so kühlten wir nicht das ganze Reaktionsgefäß, sondern nur ein kleines, in einer Ringleitung eingebautes Ausfriergefäß, das die Gase, von einer Zirkulationspumpe nach LIVINGSTONE¹⁾ umgetrieben, passierten. Das lag natürlich weit außerhalb des belichteten Reaktionsgefäßes; dessen Wände waren also einem Temperaturwechsel nicht ausgesetzt.

Das Ausfriergefäß wurde jeweils nur bis zu einer bestimmten Höhe in flüssige Luft getaucht. Das gekühlte Volum war dabei so klein, daß seine Abkühlung bei 1 Atm. H_2 im System nur eine Druckabnahme von 0'1 bis 3'0 mm je nach dem Gesamtdruck des Wasserstoffes hervorrief. Die Kleinheit dieser Korrektur hatte den Vorzug, daß die genaue Temperatur des Kühlbades nicht ermittelt zu werden braucht und die durch deren Schwankungen bedingten Fehler im Wasserstoffdruck viel kleiner waren als seine sonstige Unsicherheit ($\pm 0'2$ mm).

Die Pumpe lief dauernd, auch während der Belichtungen. Es wurde so jeder schädliche Raum vermieden. Sie hat sich vorzüglich bewährt. Übrigens wurde einmal auch ein Versuch ohne Pumpe gemacht — mit abgeschmolzener Pumpleitung — und mit Ausfrieren im Reaktionsgefäß (Methode DUX), im übrigen unter gleichen Bedingungen wie ein Versuch mit laufender Pumpe (Methode LAUNER). Das völlige Parallelgehen beider Versuche führt die Bedenken von RITCHIE und NORRISH ad absurdum.

Tabelle 1 gibt die Beobachtungen.

Tabelle 1. Versuche 18 und 18a. $O_2 = 25'0$ mm. $Cl_2 = 150'0$ mm.

t	$H_2 + O_2$ mm	Methode DUX		Methode LAUNER	
		bei $^{\circ}$ abs.	H_2 293° abs.	H_2 293° abs.	H_2 293° abs.
ohne Cl_2	59'0	85'2	149'8	150'1	
0	59'9	86'3	150'1	149'5	
5	54'6	87'2	133'0	133'2	
15	47'6	87'9	111'7	112'7	
35	40'4	88'6	90'1	89'1	
55	35'5	89'0	75'6	75'9	
95	30'0	89'5	59'7	59'9	

¹⁾ R. LIVINGSTONE, J. physic. Chem. 33 (1929) 955.

Von der Versuchsanordnung ist sonst nicht mehr viel zu sagen. Abb. 1 gibt sie schematisch wieder. Zur Belichtung diente eine Nitralampe von 1000 Watt („Osram Kinolampe“). Sie brannte mit einigen Eisenwiderständen an der städtischen 220 Volt-Leitung, recht konstant mit $4'51 \pm 0'01$ A. Das Wellengebiet um 4360 Å wurde ausgesondert durch eine 5 cm dicke Schicht von Ferrosulfatlösung und 2 mm des Blauglases BG 1 von Schott und Genossen, Jena. Das Licht wurde durch eine Linse parallel gemacht. Eine Bestimmung seiner Intensität und der Absorption im Chlor wurde mit einem gegen eine Lampe von Bureau of Standards Washington geeichten System von Thermosäule und Galvanometer vorgenommen.

Von den Gasen wurde das Chlor einer Bombe entnommen, Wasserstoff und Sauerstoff elektrolytisch aus Kalilauge erzeugt, und alle drei wurden — der Wasserstoff nach Behandlung mit warmem Palladiumasbest — mit Schwefelsäure getrocknet und über Schwefelsäure gespeichert. Chlorwasserstoff wurde aus mehrfach umkristallisiertem, von Brom und Jod freiem Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure im vorher leergepumpten Kolben entwickelt, mit Schwefelsäure getrocknet, kondensiert und mehrfach fraktioniert, um endlich als Flüssigkeit von $1\frac{1}{2}$ Atm. Dampfdruck in CO_2 -Kühlung aufbewahrt zu werden.

N_2 , A , Ne , He wurden Stahlflaschen mit sehr reinem Material entnommen, mit starker Lauge gewaschen, mit Schwefelsäure getrocknet und durch heißes Kupfer von etwaigem Sauerstoff befreit. Sie wurden nicht gespeichert, die nötigen Mengen wurden vielmehr den Gasströmen unmittelbar entnommen. Reinheit des Spektrums (insbesondere bei den schwer anzuregenden Edelgasen), auch Zusetzen zu einer mit geschwächter Belichtung in Gange gehaltenen Umsetzung von sehr sauerstoffarmen Chlorknallgas zeigte ihre Freiheit von Sauerstoff. CO_2 wurde nach Entnahme aus einer zu zwei Dritteln entleerten Stahlflasche nur mit Schwefelsäure getrocknet.

Ergebnisse der Versuche.

Die Messungen ergaben zuerst stark schwankende Geschwindigkeiten, einen außerordentlich starken Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Fortschreiten der Umsetzung und die gleiche Erscheinung, wenn das System nach einigem Umsatz oder nach Einführung von HCl für längere Zeit ruhig stehen gelassen wurde. Diese Versuche wurden in verschiedenen Gefäßen aus Quarz-

glas ausgeführt, nicht in dem, das zu den endgültigen Messungen diente. Ein paar Beispiele gibt Tabelle 2, in der als Maß für die Geschwindigkeit die Konstante von BODENSTEIN-DUX

$$k = \frac{Ax/\Delta t \cdot [O_2]}{[Cl_2]^2}$$

benutzt wird — ohne daß damit gesagt sein soll, daß sie bei normal verlaufendem Versuch konstant sein sollte.

Tabelle 2.

Großes Gefäß			Kleines Gefäß I		
$O_2 = 25, Cl_2 = 175$			$O_2 = 20, Cl_2 = 150$		
t	H_2	$k_{BD} \cdot 10^3$	t	H_2	$k_{BD} \cdot 10^3$
0	175	80	0	150	0
10	149	63	10	131	10
30	124	45	30	118	30
60	102	39	60	116	50
100	85	37	100	115	80
160	69				120
⁽¹⁾	244 ⁽¹⁾	2			71
20	241	3			
40	238				

¹⁾ 24 Stunden stehen gelassen, mehr $H_2 + Cl_2$ zugegeben.

Kleines Gefäß II			Kleines Gefäß II		
$O_2 = 25, Cl_2 = 150 \cdot 0$			$O_2 = 10, HCl = 150$		
t	H_2	k_{BD}	t	H_2	k_{BD}
0	150	343	0	150	0 ⁽³⁾
5	136	320	3	130	150
15	116	193	9	109	136
36	97	203	24	83	124
58	83				56
⁽¹⁾	82	64	⁽²⁾	68	64
30	48	74	30	58	165
51	74	64	50	49	165
81	70	58	80	40	141
121	66		110	34	140

¹⁾ $14\frac{1}{2}$ Stunden stehen gelassen.

²⁾ $14\frac{1}{2}$ Stunden stehen gelassen.

³⁾ Vor $t=0$ 48 Stunden mit 150 mm HCl stehen gelassen.

Bei der Fortführung dieser Messungen zeigte es sich dann, daß die Unregelmäßigkeiten und die Verstärkung der hemmenden Wirkung des HCl in dem Maße verschwanden, als es gelang, die Oberfläche der Quarzgefäße und der Verbindungsrohre von den beim Zusammensetzen

schmelzen entstehenden weißen Beschlägen zu befreien und bei Änderungen am Apparat davon frei zu halten. Die Geschwindigkeiten wurden dabei reproduzierbar, aber immer nur innerhalb etwa $\pm 20\%$. Wir haben trotzdem eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt, und zwar mit sehr weitgehender Änderung der Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer, $[H_2]$ 598—8, $[Cl_2]$ 495—40, $[HCl]$ 10—743 mm, auch solche mit Zusatz verschiedener Fremdgase, um so den Einfluß der einzelnen Faktoren auf die Geschwindigkeit unter möglichst variierten Bedingungen kennen zu lernen.

**

Berechnung der Versuche.

Für die Berechnung haben wir dann ein Schema benutzt, das soweit möglich den scheinbar so wechselnden Versuchsergebnissen der zahlreichen Laboratorien Rechnung trägt, in denen die Reaktion in den letzten Jahrzehnten studiert worden ist. Wir wollen es zunächst summarisch geben, dann seine einzelnen Reaktionen erläutern und deren Auftreten, soweit das möglich ist, anderweit belegen und endlich zeigen, wie weit es die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung darstellt.

Das Schema ist folgendes:

1. $Cl_2 + E = 2Cl$
2. $Cl + H_2 = HCl + H$
3. $H + Cl_2 = HCl + Cl$
4. $H + O_2 + M = HO_2 + M^*$
5. $Cl + O_2 + HCl = HO_2 + Cl_2$
6. $Cl \rightarrow \text{Wand.}$

schnell gefolgt von $Cl(\text{Wand}) + Cl = Cl_2$

oder von $Cl(\text{Wand}) + \text{Verunreinigung} = \text{Produkt.}$

Das nach 4. und 5. gebildete HO_2 reagiert weiter auf drei Wegen:

I

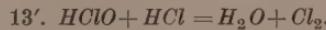
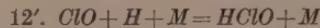
II

III

7. $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$	8. $HO_2 + Cl_2 \rightarrow HCl + ClO_2$	9. $HO_2 + HCl = H_2O_2 + Cl$
10. $H_2O_2 + Cl \rightarrow H_2O + ClO$	11. $ClO_2 + H \rightarrow HCl + O_2$	10. $H_2O_2 + Cl \rightarrow H_2O + ClO$
12. $ClO + H = HCl + O$		12. $ClO + H = HCl + O$
13. $O + 2HCl = H_2O + Cl_2$		13. $O + 2HCl = H_2O + Cl_2$
$\Sigma^*): H + Cl + O_2 + HCl$	$\Sigma^*): 2H + Cl_2 = 2HCl$	$\Sigma^*): 2H + O_2 + 2HCl$
$+ H_2 = 2H_2O + Cl_2$		$= 2H_2O + Cl_2$

) einschließlich $H + O_2 + M = HO_2 + M^$. Für die Bildung von HO_2 nach 5. gilt ähnliches, wie leicht zu sehen ist.

Vielleicht sind 12 und 13 besser so zu formulieren:



Der Erfolg wäre in jeder Hinsicht derselbe.

Zu diesem Schema sind mehrere Erläuterungen nötig. Kaum mehr zu 1 bis 3. 1 ist durch die Erkenntnisse über die Spektren festgelegt, hier ist allenfalls zu betonen, daß das angeregte *Cl*-Atom, das neben dem normalen im Dissoziationsakt entsteht, sich in der Wirkung von diesem nicht unterscheidet, weil beide erst nach gegen 10^4 Stößen mit H_2 reagieren. 2 und 3 sind die heute über jeden Zweifel erhabenen Reaktionen der Atomkette, die ja übrigens auch dadurch experimentell sicher gestellt sind, daß sie ebenso wie durch 1 durch anderweit erzeugte oder von außen eingeführte *H*-Atome¹⁾ oder *Cl*-Atome²⁾ in Gang gesetzt werden können. Es mag hierzu nochmals gesagt werden, daß Reaktion — 2: $\text{H} + \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}$ selbst bei recht extremen Konzentrationsverhältnissen nicht in Betracht kommt, einmal, weil sie bei Zimmertemperatur etwa 250 mal langsamer geht als 3 (bei $[\text{Cl}_2] = [\text{HCl}]$), und andererseits, weil bei Kettenabbruch durch eine Reaktion, die *H*-Atome verbraucht (4, aber auch die hier nicht in Betracht kommende $\text{H} \rightarrow \text{Wand}$), eine fehlerfreie Durchrechnung des Schemas ergibt, daß das der Reaktion — 2 entsprechende Glied $-k_{-2} I_{\text{abs.}} [\text{HCl}]$ durch ein $+k_{-2} \cdot I_{\text{abs.}} [\text{HCl}]$ kompensiert wird.

4 ist die Reaktion, die in einer Mischung von H_2 , O_2 und wenig *Hg*-Dampf bei Einstrahlung der Resonanzlinie des *Hg*, 2537 Å, zur Bildung von H_2O_2 und H_2O führt, indem das HO_2 dann mit H_2 weiter reagiert, entweder nach Reaktion 7 oder nach $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$, $2\text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$ ³⁾. Es wäre naheliegend (und wird noch in der jüngsten Zeit ausgeführt), beide Reaktionen in einer trimolekularen Reaktion zusammenzufassen, etwa nach: $\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$. Das ist nicht statthaft, weil die bei stark sauerstoffhaltigem Chlorknallgas feststellbare Ausbeute an H_2O einem völlig anderen Gesetz

¹⁾ E. BÖHM und K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem. **119** (1926) 385.

²⁾ ST. BOGDANDY und M. POLANYI, Z. Elektrochem. **33** (1927) 554.

³⁾ HUGH S. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2840. A. L. MARSHALL, J. physic. Chem. **30** (1926) 1078. J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2763; **54** (1932) 4460. J. R. BATES und HUGH S. TAYLOR, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2438. J. R. BATES und D. J. SALLEY, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 110, 426. W. FRANKENBURGER und H. KLINKHARDT, Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 421.

folgt wie die an HCl . Das ist von BODENSTEIN und SCHENK¹⁾ dargelegt worden. Es soll hier nicht nochmals ausgeführt werden, aber es mag hinzugefügt sein daß die Wirkung von O_2 und von indifferenten Gasen, die völlig analog dem H_2 , Cl_2 , HCl die kettenabbrechenden Vorgänge verstärken, gar nicht anders zu verstehen ist, als daß alle diese Moleküle als Dreierstoßpartner zur Stabilisierung der Molekel HO_2 dienen, die dann natürlich schnell den weiteren Umsetzungen anheimfällt, an denen nur H_2 , Cl_2 und HCl , aber unmöglich O_2 , N_2 oder Edelgase beteiligt sein können.

In 4 wirken also als Dreierstoßpartner M einmal H_2 , Cl_2 , HCl und O_2 , dann etwa zugesetzte Fremdgase und schließlich auch die Gefäßwand. Wir nennen die spezifischen Konstanten k_{4H_2} , k_{4Cl_2} ... k_{4W} . In der unten aufgeführten Geschwindigkeitsgleichung treten sie nicht selbst auf, sondern ihr Verhältnis zu k_{4HCl} , das die größte von ihnen ist: wir bezeichnen dort k_{4H_2}/k_{4HCl} als k'_{4H_2} und die anderen analog.

Für Reaktion 5 wurde bisher, nach dem Vorgang von THON²⁾ eine der Reaktion 4 analoge Umsetzung $Cl + O_2 (+ M) = ClO_2 (+ M^*)$ angenommen. Daß diese Annahme Bedenken unterliegt, die nur durch etwas gezwungene Vorstellungen zu beheben sind, darauf haben BODENSTEIN und SCHENK³⁾ hingewiesen: O_2 hemmt die $COCl_2$ -Bildung, die ebenfalls über Cl -Atome geht, nicht, wenigstens nicht, indem es die Cl -Atome wegängt, wie es die Reaktion $Cl + O_2$ auch hier tun müßte, wenn sie es beim Chlorknallgas tut.

Wir haben deswegen die Reaktion 5 eingeführt. Sie ist zunächst eine Annahme. Sie läßt sich aber experimentell prüfen. Daß HO_2 mit H_2 zu H_2O_2 wird, ist nach dem oben dargelegten sicher. Ebenso sicher ist, daß das H_2O_2 leicht durch Cl -Atome zu Wasser umgesetzt wird⁴⁾, und im Lichte dieser Tatsachen ist die Umsetzung zwischen Cl_2 , HCl , O_2 und Licht nichts weiter als ein sensibilisierter Deacon-Prozeß: $O_2 + 4HCl = 2H_2O + Cl_2$. Als solcher ist die Umsetzung schon vor längerer Zeit von WEIGERT⁵⁾ beobachtet worden.

Wir haben sie nochmals in unserem Gerät durch folgenden einfachen Versuch nachgewiesen: 405 mm Cl_2 , 536 mm HCl und 404 mm

¹⁾ MAX BODENSTEIN und PETER W. SCHENK, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 420.

²⁾ NATHANIEL THON, Z. physik. Chem. **124** (1926) 327. ³⁾ MAX BODENSTEIN und PETER W. SCHENK, loc. cit. ⁴⁾ Nach Beobachtungen von Dr. HAMANN, siehe MAX BODENSTEIN und PETER W. SCHENK, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 440.

⁵⁾ FRITZ WEIGERT, Ann. Physik IV. **24** (1907) 243.

O_2 wurden mit einer Quecksilberlampe durch eine 1 mm starke Scheibe von gewöhnlichem Glas 16 Stunden lang intensiv bestrahlt. Dann wurde alles Kondensierbare ausgefroren, die Abnahme des O_2 -Druckes betrug 22'4 mm. Dann wurde die Ausfrierfalle mit CO_2 gekühlt und auf 0 mm abgepumpt, wobei Cl_2 , HCl und sicherlich einiges H_2O weggenommen wurden. Wiederanwärmen der Falle gab einen H_2O -Druck von 16'8 mm, entsprechend dem Dampfdruck des flüssigen Wassers bei Zimmertemperatur. Das ist natürlich weniger als dem verschwundenen Sauerstoff entspricht, aber zum qualitativen Nachweis der Reaktion mehr als ausreichend. Belichtung von $HCl + O_2$ ohne Cl_2 gab ganz unerhebliche Druckänderung.

Herr Dr. KHODSCHAIA hat dann auf unsere Bitte auch noch einige Versuche gemacht zur Prüfung der Frage, ob sich aus Cl_2 , HCl , O_2 und Licht H_2O_2 erhalten lässt. Natürlich konnte es sich dabei nur um Spuren handeln, die der Zerstörung durch die Reaktion $Cl + H_2O_2 = H_2O + ClO$ entgangen sind, genau so wie NORRISH aus strömendem belichtetem Chlorknallgas kleine Mengen H_2O_2 erhalten konnte¹⁾. Das ist in der Tat gelungen. Ein Gemenge von ungefähr gleichen Teilen Cl_2 , O_2 und HCl strömte mit etwa $1/2$ l je Minute durch ein zylindrisches Glasgefäß von 250 cm³, das aus etwa 15 cm Entfernung von einer Heraeus-Quarzlampe bestrahlt wurde. Von da ging es durch Titansulfatlösung. Es trat schnell eine Gelbfärbung auf, die nach 5 Minuten einer Menge von etwa 5 mg H_2O_2 entsprach, wie durch colorimetrischen Vergleich mit einer Lösung bekannten Gehaltes ermittelt wurde. Eine Änderung der Ausbeute durch Erwärmen des Reaktionsgefäßes auf etwa 50° oder Abkühlen auf etwa -20° trat nicht ein, doch wurde diese Frage nur sehr oberflächlich, und die nach etwaiger Abhängigkeit von den Konzentrationen der Teilnehmer gar nicht geprüft, da uns nur der qualitative Nachweis des Auftretens von H_2O_2 interessierte.

Das nach 4 und 5 gebildete HO_2 reagiert nun auf drei parallelen Wegen weiter, wie das schon von BODENSTEIN und SCHENK²⁾ aus den Messungen des gebildeten Wassers abgeleitet wurde. Aber die einzelnen Umsetzungen dieser drei Wege sind jetzt ein wenig anders zu formulieren. KORNFELD³⁾ hat kürzlich gezeigt, daß nichts im Wege steht, auch im reagierenden Chlorknallgas eine Bildung von H_2O_2 durch die

¹⁾ R. C. W. NORRISH, Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 461. ²⁾ MAX BODENSTEIN und PETER W. SCHENK, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 420. ³⁾ G. KORNFELD, Z. physik. Chem. (B) **85** (1937) 236.

Reaktion $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$ anzunehmen. Wir hatten sie früher verneinen zu sollen geglaubt, weil diese Reaktion das verbrauchte H-Atom regeneriert und so den eben erfolgten Kettenabbruch rückgängig macht. Das Bedenken entfällt, wie KORNFELD zeigte, dadurch, daß das so gebildete H_2O_2 seinerseits zwei Ketten abbriicht, wie das BODENSTEIN und SCHENK für HO_2 postulierten. Der eine von uns (B.) kann dem hinzufügen, daß es, ausgehend von der so rehabilitierten „MARSHALLSchen Kette“, eben der Reaktion 7: $HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H$, möglich ist, die Messungen von FRANKENBURGER und KLINKHARDT¹⁾ sehr exakt quantitativ zu beschreiben und, soweit das Material dazu ausreicht, auch die von BATES²⁾ und die einer vor einiger Zeit im hiesigen Institut gemachten Arbeit von HEIMSOETH³⁾.

Danach kann an der Realität der oben unter 7 ausgeführten Reaktion nicht gezweifelt werden. Daß die analoge 9 als Folge von 5 real ist, wurde oben schon dargelegt; auch hier ist es, aus denselben Gründen wie oben bei 4+7, unstatthaft, beide zu einer zusammenzuziehen. Für 8 kann nur angeführt werden, daß sie plausibel ist, und daß irgendeine Reaktion von HO_2 mit Cl_2 statthaben muß, die kein H_2O produziert, wie das aus der Abhängigkeit der Wasserausbeute von den Konzentrationen von H_2 , Cl_2 und HCl folgt.

Für die Umsetzungen des H_2O_2 und des ClO_2 war bei KORNFELD offen gelassen, ob sie mit Cl - oder H-Atomen stattfinden. Im obigen Schema ist für H_2O_2 nur das Cl -Atom, für ClO_2 nur das H-Atom genannt. Auch dafür lassen sich ganz bestimmte experimentelle Gründe anführen. Die Umsetzung von H_2O_2 mit H vollzieht sich — bei Zimmertemperatur — mäßig leicht. Sonst würde ja die Darstellung von H_2O_2 über die H-Atome nicht mit so relativ guter Ausbeute möglich sein; zudem hat GEIB⁴⁾ durch Messungen festgestellt, daß sie die recht erhebliche Aktivierungswärme von 4.5 kcal besitzt, und endlich sind im reagierenden Chlorknallgas außer bei kaum jemals realisierten sehr großen Wasserstoffüberschüssen viel mehr Cl - als H-Atome vorhanden.

Umgekehrt ist für die Zerstörung des ClO_2 das H-Atom angesetzt worden, und ebenso für die des ClO . Das erstere folgt aus den

¹⁾ W. FRANKENBURGER und H. KLINKHARDT, Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 421. ²⁾ J. R. BATES und D. J. SALLEY, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 110. ³⁾ W. HEIMSOETH, Diss. Berlin 1927. ⁴⁾ K. H. GEIB, Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 161.

Beobachtungen von KISTIAKOWSKI¹⁾ über den photochemischen Zerfall von Chlormonoxyd, auch aus denen von BEAVER und STIEGER²⁾ über die analoge thermische Reaktion. Das Chlormonoxyd zerfällt nach $Cl_2O = ClO + Cl$ und $Cl + Cl_2O = Cl_2 + ClO$. 2 ClO geben $Cl_2 + 2O_2$, aber nicht ganz ausschließlich, es bildet sich auch etwas ClO_2 , das am Absorptionsspektrum deutlich zu erkennen ist und unzweifelhaft für die eigenartige Form der Geschwindigkeitskurve bei der thermischen Reaktion verantwortlich ist. Dies ist also den in relativ hoher Konzentration vorhandenen Cl -Atomen gegenüber widerstandsfähig.

Im belichteten Chlorknallgas ist ClO_2 in keiner Weise nachzuweisen; ihm gegenüber ist es also nicht beständig. Also sind es die H -Atome, die es verbrauchen.

Auch ClO ist den Cl -Atomen gegenüber resistent, wie sich aus der Quantenausbeute bei KISTIAKOWSKIS erwähnter Arbeit und der Deutung derselben durch SCHUMACHER und WAGNER³⁾ ergibt.

Danach bleiben nur die H -Atome, die es zerstören, wenn auch in diesem Falle kein experimenteller Beweis für deren Wirksamkeit aufgeführt werden kann.

Daß schließlich nach 13 O -Atome mit HCl prompt reagieren, ist von HARTECK und KOPSCHE⁴⁾ gezeigt worden.

Allerdings wäre es auch möglich, die Reaktionen 12 und 13 nach 12' und 13' zu formulieren. Aber diese Frage kann vorläufig offen bleiben. Der Erfolg für die Chlorknallgasreaktion wäre ganz der gleiche wie bei 12 und 13.

Es können also so gut wie alle Einzelvorgänge dieses Schemas als experimentell belegt angesehen werden. Wenn man es nun in der üblichen Weise durchrechnet, so heben sich die den Reaktionen 7 bis 13 entsprechenden Glieder weg, nur bleibt von ihnen natürlich die Tatsache zurück, daß sie auf einen Akt $H + O_2 + M$ oder $Cl + O_2 + HCl$ zwei Ketten abbrechen. Die resultierende Gleichung ist

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{2 k_3 \cdot I_{\text{abs.}} \cdot [Cl_2]}{k_4 \cdot [O_2] \cdot [M] + \frac{k_3 \cdot k_5}{k_2} \cdot \frac{[O_2] \cdot [HCl] \cdot [Cl_2]}{[H_2]} + \frac{k_3 \cdot k_6}{k_2} \cdot \frac{[Cl_2]}{[H_2]}}$$

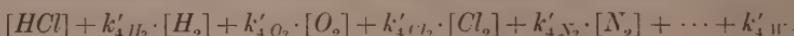
¹⁾ MAX BODENSTEIN und G. KISTIAKOWSKI, Z. physik. Chem. **116** (1925) 371.

²⁾ J. J. BEAVER und G. STIEGER, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 93.

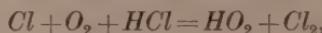
³⁾ H.-J. SCHUMACHER und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 199.

⁴⁾ P. HARTECK und U. KOPSCHE, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 217.

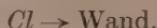
Das erste Glied des Nenners trägt den Kettenabbrüchen durch die Reaktionen 4 Rechnung, wobei $[M]$ gesetzt ist für:



Das zweite Glied entspricht denen durch Reaktion 5:



und das dritte durch Reaktion 6:



Die meisten der zahlreichen Summanden des Nenners sind also Repräsentanten von Gasreaktionen; sie müssen Geschwindigkeitskonstanten haben, die fest gegebene Größen sind, also bei allen Untersuchungen dieselben Werte haben. Aber zwei von ihnen entsprechen Wandreaktionen. In k'_{4W} fungiert die Wand als Dreierstoßpartner der Reaktion $H + O_2 + M = HO_2 + M^*$ und in $\frac{k_3 \cdot k_6 \cdot [Cl_2]}{k_2 \cdot [H_2]}$ ist es die Wand, die in $Cl \rightarrow \text{Wand}$ die Chloratome festhält und sie nun mit neu adsorbierten rekombiniert oder durch Umsetzung mit adsorbierten Verunreinigungen verbraucht. Diese Wandwirkungen können ganz außerordentlich verschieden sein je nach den Versuchsbedingungen. Das ist durch unzählige Beobachtungen erwiesen und braucht nicht weiter ausgeführt zu werden. Das erlaubt aber dann, diesen „Konstanten“ k'_{4W} und k_6 -Werte zuzuschreiben, die mindestens von einer Arbeit zur anderen wechseln — und oft auch innerhalb einer Arbeit, wie oben unsere Vorversuche zeigten, und wie es sich so oft in Schwankungen der Versuchsergebnisse ausdrückt, die ohnedies nicht verständlich sind. Diese Möglichkeit gestattet, mit der vorstehend abgeleiteten Gleichung alle die scheinbar so widersprüchsvollen Ergebnisse der Chlorknallgasarbeiten der verschiedenen Laboratorien zu beschreiben. Das soll in der letzten Abhandlung dieser Reihe dargelegt werden. Hier wollen wir nur noch zeigen, daß sie unsere Messungen gut beschreibt, innerhalb ihrer Genauigkeit, die, wie oben erwähnt, trotz der Anwendung aller denkbaren Sorgfalt bei der Durchführung der Versuche nur eine bescheidene ist.

Für die Rechnung ist es bequemer, $k_{4HO_2}[O_2]$ vor den ganzen Nenner zu stellen. Wir setzen gleichzeitig für $\frac{2k_3 I_{\text{abs.}}}{k_4 HCl}$ — was für unsere Versuchsbedingungen statthaft ist — $k \cdot [Cl_2]$ und erhalten dann, mit den Zahlwerten, welche sich für die einzelnen Verhältnisse der Konstanten als zweckmäßig erwiesen haben:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot \frac{[Cl_2]^2}{[O_2] \cdot ([M] + 0.0325[HCl] \cdot [Cl_2] \cdot [H_2]) \cdot [H_2] + 65[Cl_2][H_2] \cdot [O_2]}$$

$$[M] = [HCl] + 0.25[H_2] + 0.25[Cl_2] + 0.15[O_2] + 0.18[N_2] + 0.10[A] + 0.05[Ne]$$

$$+ 0.04[He] + 20.$$

Wir geben im folgenden eine Zusammenstellung aller Versuche, die nach Erledigung der Vorversuche ausgeführt wurden, mit Ausnahme solcher, die eine Wiederholung von aufgeführten waren, und einiger, die mit anderen Belichtungsverhältnissen gemacht wurden und unter sich die gleichen Beziehungen aufweisen wie die mitgeteilten. Unter Δt steht jeweils die Dauer der einzelnen Belichtungen in Minuten; in den Überschriften der einzelnen Versuche die Anfangskonzentrationen von Cl_2 und etwaigen Zusätzen und unter H_2 dann die Konzentration des H_2 . Alle Konzentrationen sind Millimeter Hg bei der herrschenden Temperatur von 293° abs., die des Sauerstoffes betrug stets 25 mm. Damit sind alle experimentellen Daten gegeben¹⁾.

k_{BD} ist dann die nach der Gleichung von BODENSTEIN-DUX berechnete Konstante $k_{BD} = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} \cdot \frac{[O_2]}{[Cl_2]^2}$, und zwar multipliziert mit 10^5 ; sie soll einen anschaulichen Überblick geben über die Beeinflussung der Reaktion durch Variation der Konzentrationen der Teilnehmer. k_{BL} ist dann die nach obiger Gleichung berechnete Konstante, und zwar sind hier die angegebenen Zahlen mit 10^1 multipliziert.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}	Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}	Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
Nr. 50. $Cl_2 = 500.$				Nr. 51 $Cl_2 = 500.$				Nr. 52. $Cl_2 = 500, HCl = 240.$			
0	150	117	25	0	75	136	27	0	150	65	31
1	139	114	27	1	62	129	29	4	125	62	33
2	118	98	27	1.5	44	108	26	4	104	51	28
2	102	91	28	2.	26	88	26	4	89	49	31
2	87	91	28	2	12	48	22	6	66	43	30
3	69	85	29	2.5	3			8	44	37	29
4	48	76	30					10	22	30	34
4	32	69	31					10	6		
6	13	58	31								
Nr. 53. $Cl_2 = 360.$				Nr. 57. $Cl_2 = 150.$				Nr. 60. $Cl_2 = 80.$			
0	360	98	23	0	150	186	22	0	80	253	21
7	328	75	22	7	139	176	26	30	64	208	21
12	293	62	21	14	122	142	23	30	55	158	18
15	265	51	19	21	107	103	26	61	46	154	20
25	245	48	19	32	93	96	20	137	33		
16	228	46	20	48	80	84	19				
25	206	42	20	43	71						
40	181										

¹⁾ Wenig ausführlicher mitgeteilt in der Dissertation von HERBERT F. LAUNER, Berlin 1934.

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}	Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}	Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
Nr. 70. $Cl_2 = 80.$				Nr. 71. $Cl_2 = 80.$				Nr. 72. $Cl_2 = 80.$			
0	40	409	30	0	20	440	30	0	265	246	29
10	31	322	27	7	13	308	26	20	254	169	23
12	24	244	25	12	6	233	31	30	246	148	22
20	17	164	20	11	2			60	235	118	20
60	6							102	225		
Nr. 74.				Nr. 75.				Nr. 77.			
$Cl_2 = 360.$				$Cl_2 = 360, HCl = 240.$				$Cl_2 = 400, HCl = 300.$			
0	150	113	21	0	150	6	29	0	150	52	26
4	128	90	21	7	130	49	26	4	137	47	25
5	109	79	22	10	108	46	28	6	121	43	25
7	88	66	22	13	86	39	26	7	105	40	24
12	66	66	22	17	64			8	90	35	23
13	42	58	23					15	67		
Nr. 78.				Nr. 79.				Nr. 80.			
$Cl_2 = 300, HCl = 300.$				$Cl_2 = 220, HCl = 300.$				$Cl_2 = 400, HCl = 300.$			
0	150	48	23	0	150	57	27	0	75	48	26
10	134	43	22	15	135	50	25	4	63	49	28
12	118	40	22	15	123	46	24	6	46	40	23
15	102	35	20	25	107	38	24	7	31	34	23
20	85	32	19	40	90			8	18	26	22
25	68							11	5		
Nr. 81.				Nr. 82.				Nr. 83.			
$Cl_2 = 300, HCl = 300.$				$Cl_2 = 300.$				$Cl_2 = 300.$			
0	75	48	24	0	75	144	23	0	150	127	20
8	62	43	23	4	56	129	24	4	133	112	21
9	50	39	19	3	44	111	23	8	119	99	21
14	34	30	20	4	32	95	24	6	103	80	19
24	16			5	20			8	88	72	19
				8	6	74	23	12	70		
Nr. 84. $Cl_2 = 400.$				Nr. 85. $Cl_2 = 220.$				Nr. 86. $Cl_2 = 100.$			
0	150	128	24	0	150	157	22	0	150	204	20
3	127	99	22	8	128	131	22	14	140	168	20
3	114	91	23	7	115	108	21	15	128	128	17
3	98	77	22	10	102	94	21	40	117	120	18
5	80	68	20	20	82	75	19	61	106		
6	63			20	69						
Nr. 87.				Nr. 88.				Nr. 89.			
$Cl_2 = 400, HCl = 578.$				$Cl_2 = 400, HCl = 578.$				$Cl_2 = 400, HCl = 578.$			
0	75	36	32	0	150	40	33	0	300	39	32
8	58	30	28	8	130	37	29	8	281	36	31
10	41	26	28	10	110	31	28	10	262	32	29
12	25	21	28	12	91	30	29	12	243	28	26
12	13	17	33	12	75	26	26	12	228	30	28
13	3			13	61			13	212		

Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}	Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}	Δt	H_2	k_{BD}	k_{BL}
------------	-------	----------	----------	------------	-------	----------	----------	------------	-------	----------	----------

Nr. 94. $Cl_2 = 400$.Nr. 96. $Cl_2 = 400$.

0	400	83	20	0	610	85	26
3	384	73	20	7	576	67	24
5	364	70	21	10	543	54	22
7	339	56	19	16	510	44	20
8	320	56	21	30	468	37	20
10	298			55	424		

Versuche mit nachträglichem H_2 -Zusatz.

Nr. 91.

Nr. 92.

 $Cl_2 = 350$, $HCl = 400$. $Cl_2 = 350$.

0	51	46	31	0	61	152	26
7	36	41	30	3	40	134	29
7	23			3	24		
0	74			0	81	113	28
8	60	44	31	4	65	90	27
8	49	38	28	7	44	74	25
				12	22		
0	151	40	28	0	86	71	24
9	139	36	26	9	70	59	22
10	127			12	55	51	21
				18	27		
0	396	34	27	0	110	46	18
12	386	32	26	27	90	40	18
18	371			40	70		
27	353	29	24				
28	337	30	26				

Versuche mit Fremdgaszusatz.

Nr. 60. $Cl_2 = 80$.Nr. 61. $Cl_2 = 80$, $N_2 = 558$.Nr. 62. $Cl_2 = 80$, $N_2 = 185$.

0	80	253	21	0	80	130	23	0	80	213	23
30	64	208	21	60	64	83	21	30	66	159	20
30	55	158	18	60	57	67	18	40	57	115	17
61	46	154	20	120	48	58	16	70	48	115	19
137	33			190	40			120	38		

Nr. 64.

Nr. 66.

Nr. 67.

 $Cl_2 = 80$, $He = 564$. $Cl_2 = 80$, $Ne = 556$. $Cl_2 = 80$, $Ne = 186$.

0	80	179	18	0	80	219	23	0	80	199	17
30	68	142	16	25	68	158	19	37	65	148	16
50	57	116	15	40	58	107	15	55	53	114	14
45	51	106	15	91	46	78	12	70	46	105	14
120	40			150	37			117	37		

Nr. 68.

Nr. 70.

Nr. 73.

 $Cl_2 = 80$, $A = 184$. $Cl_2 = 80$. $Cl_2 = 80$, $A = 185$.

0	80	232	22	0	40	409	30	0	40	280	23
22	69	178	20	10	31	322	27	22	27	193	20
33	59	140	18	12	24	244	25	55	17	123	16
65	49	112	16	20	17	164	20	120	8		
123	38			60	6						

Es wurde noch ein Versuch gemacht, in dem CO_2 als Fremdgas zugesetzt wurde, und zwar in einer Konzentration von 550 mm. Die Umsetzung war sehr langsam, die Hemmung entsprach etwa der durch HCl . Aber nach der ersten Messung, die noch glückte, explodierte das Gefäß. Die Deutung ist zweifellos, daß CO_2 durch H zu CO reduziert wird, und daß dies CO dann mit weiterem $H CHO$ gibt, das von FRANKENBURGER¹⁾ als Formaldehyd und Glyoxal bestimmt werden konnte. Einer dieser reaktionsfähigen Stoffe muß die Explosion veranlaßt haben.

Die vorstehende Zusammenstellung zeigt, daß die angewandte Berechnung unsere Versuche im ganzen gut wiedergibt, aber doch nicht ohne recht erhebliche Schwankungen der k -Werte. Diese Schwankungen sind einmal durchaus zufälliger Art, ohne daß es möglich wäre, einen Zusammenhang mit den Änderungen der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer zu finden. Aber es ist auch ganz allgemein eine gewisse Tendenz vorhanden zum Fall der Konstanten mit Fortschritt der Reaktion. Weder das eine noch das andere hat sich beseitigen lassen durch Wahl anderer Zahlwerte. Beides, insbesondere der häufig auftretende stetige Abfall der k ist zweifellos ein Residuum der anfänglichen ganz groben Störungen unserer Messungen. Wenn man den Abfall in den Reihen vergleicht mit der Größe der Anfangs- k und der gesamten Dauer der einzelnen Messungen, so findet man, daß der Fall stark ist, wenn lange Versuchsdauer mit hoher Anfangs- k zusammentreffen. Nur bei den extrem langsam verlaufenden Versuchen mit Zusatzgasen tritt der Abfall auch auf, wenn die Anfangsgeschwindigkeit nicht besonders hoch ist. Sonst ist die Erfüllung beider Bedingungen nötig, so z. B.

bei Versuch 70: 102'; $k = 30 - 20$; 96: 118'; $k = 26 - 20$;
91: 134'; $k = 31 - 26$; 93: 131'; $k = 26, 29 - 18$.

Der Abfall ist unerheblich oder fehlt ganz, wenn eine Bedingung nicht erfüllt ist:

60: 258'; $k = 21 - 20$;

57: 165'; $k = 21 - 19$; 53: 140'; $k = 23 - 20$;

oder andererseits

51: 9'; $k = 25, 27 - 31$;

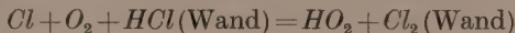
52: 46'; $k = 31 - 34$; 71: 30'; $k = 30 - 31$.

Es bleibt ein den Kettenabbruch befördernder Rest von adsorbiertem Gas irgendwelcher Art, wohl HCl , auf der Gefäßwand; wird er gut

¹⁾ W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. 36 (1930) 757.

weggepumpt, so gibt es hohe Anfangs- k , aber sie fallen, weil der Belag sich verstärkt. Wird er weniger gut weggepumpt, so wirkt er von Anfang an kräftiger, aber die Wirkung verstärkt sich nicht.

Es würde dadurch zu den Addenden im Nenner unserer Gleichung noch einer treten, der einer der Reaktion 5 ähnlichen, an der Wand stattfindenden Reaktion entspräche, etwa



oder auch 14: $H + O_2 + HCl(\text{Wand}) = H_2O + ClO(\text{Wand})$.

Wir haben auch mit der Annahme dieser letzteren die Versuche berechnet, und zwar unter Weglassung von 6: $Cl \rightarrow \text{Wand}$, und unter der Annahme, daß das adsorbierte HCl proportional $[HCl]^{0.7}$ sei, und daß die H -Atome nur umgekehrt proportional der Quadratwurzel des Gesamtdruckes an die Wand gelangen.

Das gibt ein Glied

$$\frac{k_{11}}{k_{4HCl}} \cdot \frac{\alpha}{(\Sigma P)^{1/2}} \cdot [HCl]^{0.7},$$

und das lieferte mit dem Wert 20 für den Konstantenbruch — und mit k'_{4H_2} , k'_{4Cl_2} und $k'_{4O_2} = 0.33$, nicht 0.25 bzw. 0.15 wie oben — eine ganz ähnliche, vielleicht eine Spur bessere Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung, wie die in der Zusammenstellung benutzte Gleichung.

Bedenken gegen die Annahme einer solchen Reaktion bestehen nicht, auch nicht gegen die in ihr liegende unmittelbare Verkoppelung der Wasserbildung und des Kettenabbruches, die oben (S. 275) als unstatthaft bezeichnet wurde, weil sie ja hier als Nebenreaktion zu wenig ins Gewicht fallen würde, um sich in der Wasserausbeute ernstlich bemerkbar zu machen. Aber auf der anderen Seite gibt es keine unabhängigen Hinweise auf sie, die wechselnd wirksame Wandfläche kann sich auch in dem Wandglied, das in $[M]$ verrechnet ist, und in der Reaktion 6: $Cl \rightarrow \text{Wand}$ hinreichend bemerkbar machen, wie in den Versuchen der Tabelle 3 der vorhergehenden Abhandlung II. und so schien es uns richtiger, das oben verwendete Schema zu benutzen, für das alle einzelnen Glieder als sicher oder mindestens als höchst wahrscheinlich nachgewiesen werden können.

Daß tatsächlich eine wechselnde Wirksamkeit der Wand und eine Abhängigkeit derselben von der Stärke des Auspumpens und von derartigen Momenten für die Unregelmäßigkeit unserer Messungen als Grund in Betracht kommt, dafür spricht sehr deutlich die Tatsache, daß derartige Erscheinungen in allen Chlorknallgasarbeiten immer

dann besonders stark auftreten, wenn man sich bemüht, gründlich auszupumpen, und daß die „Konstanten“ sehr viel sauberer ausfallen, wenn man es unterläßt. Die Beispiele dafür mag die spätere Abhandlung V bringen.

Wenn wir also trotz dieser Unregelmäßigkeiten die verwendete Gleichung als Beschreibung unserer Messungen gelten lassen — und das ist nach dem oben Gesagten zweifellos berechtigt — dann bestätigen diese in vollem Umfange für sauerstoffhaltige Gase die besonders starke hemmende Wirkung des Chlorwasserstoffes, die RITCHIE und NORRISH zuerst beobachtet haben — ohne daß diese allerdings der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ zugeschrieben werden dürfte — sie bestätigen die hemmende Wirkung des Wasserstoffes, bei dem kleine Konzentrationen bei ihrer Vermehrung naturgemäß zunächst befördernde Wirkung haben, wie beides vor ziemlich langer Zeit von CHAPMAN¹⁾ und seinen Mitarbeitern gefunden worden war, und sie setzen damit beide Gase in Parallele mit Fremdgasen und natürlich auch mit Chlor, dem noch ausgesprochener als dem Wasserstoff eine mehrfache Funktion zufällt.

Alles findet seine klare Deutung in dem verwendeten Schema, in dem die hemmende Wirkung aller Art von Gasmolekülen als Stabilisierung des HO_2 -Radikals im Dreierstoß erscheint, die je nach der Art der einzelnen Molekülen verschieden stark ist, nicht gleich, wie das BODENSTEIN und SCHENK gegenüber ihren bescheidenen Konzentrationsänderungen glaubten annehmen zu dürfen.

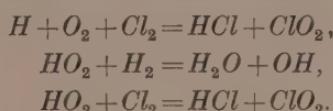
Damit stehen die Ergebnisse dieser Arbeit wie die der genannten englischen Autoren in einem scheinbar hoffnungslosen Widerspruch zu den früheren Untersuchungen unseres Instituts, in denen von solchen hemmenden Wirkungen der Reaktionspartner — natürlich vom Sauerstoff abgesehen — nichts bemerkt wurde. Daß das nicht an grundsätzlichen Fehlern in der Ausführung der Versuche auf der einen oder der anderen Seite liegen kann, ist klar. Der Grund des Unterschieds liegt vielmehr in dem Eintreten der Wand als Dreierstoßpartner in die Reaktion $H + O_2 + M = HO_2 + M^*$, wo sie unter Umständen so stark wirksam sein kann, daß daneben die spezifische Wirkung der einzelnen Gase zurücktritt. Das wird in Abhandlung V dieser Reihe zu zeigen sein.

¹⁾ D. L. CHAPMAN und L. K. UNDERHILL, J. chem. Soc. London **103** (1913) 496.
M. C. C. CHAPMAN und D. L. CHAPMAN, J. chem. Soc. London **123** (1923) 3062.

Bemerkungen zur Abhandlung RITCHIE.

Zum Schluß möchte der eine von uns (BODENSTEIN)¹⁾ noch ein paar Worte sagen über die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit im Verhältnis zu den Untersuchungen von RITCHIE und NORRISH, durch die sie veranlaßt wurde. Als die erstere begonnen und abgeschlossen wurde — die Dissertation LAUNER erschien 1934 — lagen von den letzteren die mehrfach zitierten Abhandlungen aus den Jahren 1932/33 vor²⁾. Die beobachtete hemmende Wirkung des Chlorwasserstoffes wird in diesen Arbeiten auf die Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ zurückgeführt, von der in der vorigen Abhandlung II dieser Reihe gezeigt wurde, daß sie bei Zimmertemperatur gar nicht in Betracht kommt. Daneben schrieben die Autoren die Hemmung durch Chlorwasserstoff in sauerstoffhaltigen Gasen der Reaktion zu: $H + O_2 + HCl = HO_2 + Cl$. Die Reaktion $H + O_2 = HO_2$ wurde in diesen Arbeiten als Zweierstoßreaktion geführt, ohne daß eine Fremdmolekel zur Stabilisierung des HO_2 für nötig erachtet wurde. Ferner wurde das ganze Schema aufgestellt und durchgerechnet nur bis zu den Radikalen ClO_2 , OH , ClO und HO_2 .

Inzwischen ist die weitere Untersuchung von RITCHIE³⁾ erschienen, in der in stark sauerstoffhaltigen Gasen neben der Ausbeute an Chlorwasserstoff auch die an Wasser ermittelt und berechnet wird. In dem hier aufgestellten Schema sind die Reaktionen $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$, $Cl \rightarrow$ Wand, $Cl + O_2 = ClO_2$ als neben den Kettenabbrüchen durch H -Atome mit Recht beiseite gelassen worden. Daneben ist aber auch die Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$ ohne irgendwelche Begründung verschwunden. Dagegen ist im Anschluß an die Arbeit von BODENSTEIN und SCHENK für die Bildung von HO_2 die Notwendigkeit der Stabilisierung durch eine dritte Molekel eingeführt worden — mit bevorzugter Wirkung des HCl —, und es sind noch drei neue Reaktionen angesetzt worden:



¹⁾ Das Folgende wurde erst kurz vor Absendung des Manuskriptes hinzugefügt — das im übrigen seit September 1937 fertig lag. Es ist zur Zeit unmöglich, die Zustimmung meines Mitarbeiters LAUNER ohne große Verzögerungen einzuholen, ich zeichne es daher, auch wenn ich mich seiner Zustimmung sicher fühle, allein. BODENSTEIN. ²⁾ M. RITCHIE und R. G. W. NORRISH, Proc. Roy. Soc. London A **140** (1933) 99, 112, 713. ³⁾ M. RITCHIE, J. chem. Soc. London **1937**, 857.

Auch hier also sind wieder die instabilen Radikale OH und CLO_2 stehen geblieben, ohne daß die von ihnen zu stabilen Stoffen führenden Reaktionen im Schema berücksichtigt sind. Aber das ist vielleicht ein geringer Fehler gegenüber der Tatsache, daß der Autor die aus diesem Schema abgeleitete Formel nur benutzt, um die Ausbeute an Wasser mit der beobachteten zu vergleichen. Die aus dem Schema abgeleitete Gleichung für die Ausbeute an Chlorwasserstoff wird zwar auch abgeleitet — aber die Berechnung, die zu beachtenswerter Übereinstimmung mit den Beobachtungen führt — geschieht nach der alten Gleichung von RITCHIE und NORRISH. Da eine derartige Handhabung solcher Berechnungen nicht angenommen werden konnte, hat der Versuch viel Mühe gekostet, die berechnete Gleichung

$$\frac{\Delta[HCl]}{I_{\text{abs.}}} = \frac{2 k_1 k_3 [Cl_2]}{k_4 [O_2] \cdot ([H_2] + \frac{k_5}{k_4} [Cl_2] + \frac{k_6}{k_4} [HCl] + \frac{k_M}{k_4} [M])}$$

in die benutzte

$$\frac{\Delta[HCl]}{I_{\text{abs.}}} = \frac{3.77 \cdot 10^4 [H_2] \cdot [Cl_2]}{[O_2] \cdot 19.25 ([Cl_2] + 1.7 [HCl]) + [H_2]([H_2] + 4[HCl] + 140)}$$

umzuformen, bis sich schließlich herausstellte, daß die letztere mit der ersten gar nichts zu tun hat, vielmehr die aus dem ganz anderen Schema von RITCHIE und NORRISH abgeleitete ist.

Ob der Verfasser wirklich geglaubt hat, daß die Reaktionsfolge eine andere ist, wenn sich der Untersuchende für den gebildeten Chlorwasserstoff interessiert, eine andere, wenn das Wasser gemessen werden soll — das wird nicht gesagt. Jedenfalls wirkt eine solche Behandlung dieser Berechnungsweise zusammengesetzter Reaktionen diskreditierend auch für diese und muß schon aus diesem Grunde scharf zurückgewiesen werden.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Azomethin ($-CH=N-$) und Azomethinvinylen ($-CH=CH-CH=N-$).

(Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. IV.)

Von

Eduard Hertel und Margot Schinzel.

(Mit 12 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 16. 1. 41.)

1. Die Acceptovariabilität des doppelt gebundenen Stickstoffatoms der Azomethingruppe ist größtenteils geringer als die des einfach gebundenen Stickstoffatoms der Amine.

2. Die Übertragung induktiver Wirkungen von Substituenten auf Azomethinstickstoff durch ein System von konjugierten Doppelbindungen ist außerordentlich gering, ein neuer Beweis für die geringe Konduktivität konjugierter Doppelbindungs-systeme.

3. Die Vinylengruppe ist im Vergleich zur Phenylgruppe der stärkere Variator.

4. Substituenten wirken von der para-Stellung aus ganz anders auf die chromophoren Eigenschaften der Azomethingruppe als von der para'-Stellung her.

5. Phenylkern und Azomethingruppe wirken als getrennte Chromophore. Mit der Vinylengruppe verschmilzt die Azomethingruppe zu einem Chromophor, der weitgehende Analogie zur Divinylengruppe zeigt.

6. Durch p - bzw. p' -ständige Substituenten erleidet das Dipolmoment (Gruppenmoment) der Azomethingruppe eine Veränderung.

7. Verschiebung der Absorptionsgebiete und der elektrischen Ladungsverteilung gehen nicht symbiotisch.

8. Von der Azomethingruppe des Nitrobenzalanilinsidins im ersten Absorptionsgebiet absorbiertes Licht ist ohne Wirkung auf die Reaktionsfähigkeit des Azomethinstickstoffatoms.

Begriffsbestimmungen und Problemstellung.

Das Verhalten der funktionellen Gruppen (Funktionare) der organischen Moleküle kann weitestgehend bestimmt werden von der Beschaffenheit der anderen Molekülteile; selbst fern vom Funktionar befindliche Atome und Atomgruppen (Variatoren) können von erheblichem Einfluß sein, wenn die Bindeglieder zwischen Variator und Funktionar als Wirkungsüberträger fungieren. Die Wirkung des Variators auf den Funktionar hängt im wesentlichen von drei Faktoren ab: 1. der Fähigkeit des Variators, den Zustand benachbarter Atome zu beeinflussen — „Induktivität“, 2. der Fähigkeit des

Zwischensystems, die Einwirkung weiterzuleiten und auf den Funktionar zu übertragen — „Konduktivität“, 3. der Fähigkeit des Funktionars, seinen Zustand auf die übertragene Einwirkung einzustellen — „Variabilität“. Durch Änderung des Variators (Substitution) wird eine Änderung im Zustand des Funktionars hervorgerufen. Diese Änderung kann sich in verschiedener Weise äußern.

1. Es kann die Festigkeit der Bindungen innerhalb des Funktionars geändert werden, so daß die Fähigkeit, einen Bestandteil abzugeben, geändert wird — „Donovariabilität“.

Beispiel: Die Fähigkeit der Methoxygruppe in 2,6-Dinitroanisol-derivaten, ihre Methylgruppe an Dimethylanilinderivate abzugeben, hängt in hohem Maße von den para-ständigen Substituenten ab¹⁾.

2. Es kann die Neigung eines Atoms im Funktionar, eine zusätzliche Bindung einzugehen, geändert werden — „Acceptovariabilität“.

Beispiel: Die Fähigkeit der Dimethylaminogruppe in Dimethyl-anilinderivaten, eine dritte Methylgruppe unter Bildung eines Ammoniumkomplexes zu addieren, hängt in hohem Maße von den Substituenten ab²⁾.

3. Es kann die elektrische Ladungsverteilung im Funktionar geändert werden, was in einer Änderung des Gruppenmomentes zum Ausdruck kommt — „Elektrovariabilität“.

Beispiele: Durch para-ständige Substituenten können in der Vinylengruppe des Stilbens und in der Azogruppe des Azobenzol Dipolinkremente erzeugt werden. Die im unsubstituierten Molekül unpolaren Gruppen $-CH=CH-$ und $-N=N-$ werden durch Variatoren in einen polaren Zustand (1 bis 3D) übergeführt³⁾. Die Dimethylaminogruppe des Dimethylanilins erfährt durch para-ständige Substituenten eine Veränderung ihres Dipolmomentes, die symbat mit der Änderung ihrer Reaktionsfähigkeit geht⁴⁾.

4. Es kann die Fähigkeit des Funktionars (Chromophor), Licht zu absorbieren, geändert werden — „Chromovariabilität“.

Beispiel: Die Absorptionsgebiete der Vinylen-, Divinylen- und Azogruppe sowie anderer ungesättigter Systeme erleiden durch Varia-

¹⁾ E. HERTEL und H. LÜHRMANN, Z. Elektrochem. **45** (1939) 405. ²⁾ E. HERTEL und J. DRESSEL, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 281; **29** (1935) 178. ³⁾ E. HERTEL und H. LÜHRMANN, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 261. ⁴⁾ E. HERTEL und E. DUMONT, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 139.

toren weitgehende Veränderungen, die sowohl in der Verschiebung ihres Wellenlängenbereiches (chromolatorische Wirkung der Variatoren) als auch in einer Veränderung ihrer Breite und Höhe bestehen können.

Es erhebt sich die Frage, ob zwischen den verschiedenen Arten der Variabilität der Funktionare einfache Beziehungen von allgemeiner Gültigkeit bestehen, oder ob beispielsweise Elektrovariabilität und Chromovariabilität unabhängig voneinander sind. Von R. WIZINGER¹⁾ ist die Ansicht geäußert worden, daß eine Verschiebung der Absorption eine Folge einer elektrostatischen Verschiebung sei, daß Verstärkung des polaren Gegensatzes innerhalb einer chromophoren Gruppe vom Typus $-CH=CH-$, $-N=N-$, $-CH=N-$ durch Einführung von Substituenten oder durch Einwirken von Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante „Vertiefung“ der Farbe hervorrufen würde. Es hat sich erwiesen, daß die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Wirkungen, die Substituenten auf Funktionare hervorrufen, nicht so einfacher Natur sind, und daß der chromolatorische Einfluß von Lösungsmitteln durchaus nicht symbatisch mit der Dielektrizitätskonstante zu gehen braucht²⁾. Es ist ja auch in keiner Weise einzusehen, weshalb in einem elektrostatischen Feld die Niveauunterschiede der Elektronen kleiner sein sollten als im feldfreien Raum.

Um die Wirkung studieren zu können, die Variatoren gleichzeitig auf die chemische Reaktionsfähigkeit, die elektrische Ladungsverteilung und die Lichtabsorption ein und desselben Funktionars ausüben, widmeten wir uns der Untersuchung des Benzalanilins und seiner Substitutionsderivate. Die Azomethingruppe $-CH=N-$ hat die Fähigkeit, an ihrem Stickstoffatom Methyljodid anzulagern. Diese Additionsreaktion läßt sich in Alkohol gut verfolgen, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von mittlerer Größe ist, und der Ablauf der Reaktion durch elektrometrische Titration der in Lösung gehenden Jodionen sehr exakt verfolgt werden kann.

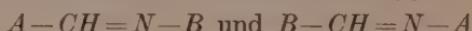
Benzalanilin hat ein Dipolmoment, das durch Einführung von Variatoren geändert wird. Über die erzeugten, der Azomethingruppe zuzuschreibenden Inkremente lassen sich zumindest für die Extremfälle sichere Schlüsse über die eingetretene Änderung der elektrischen

¹⁾ R. WIZINGER, Organische Farbstoffe. Berlin und Bonn 1933.

²⁾ GILBERT N. LEWIS und MELVIN CALVIN, Chem. Rev. 25 (1939) 273.

Ladungsverteilung ziehen. Die chromophoren Eigenschaften der Azomethingruppe werden von den Variatoren stark beeinflußt. Für die meisten Benzalanilinderivate läßt sich eine vollständige Analyse des Absorptionsspektrums durchführen, so daß die Wirkung von Variatoren auf die Absorptionsgebiete des Funtionars recht genau ermittelt werden kann.

Darüber hinaus hat das physikalisch-chemische Studium der Benzalanilinderivate noch ein weiteres Interesse. Vergleichen wir die an Benzalanilinabkömmlingen gewonnenen reaktionskinetischen Meßergebnisse mit denjenigen, die an Anilin und Dimethylanilinderivaten erhalten wurden, so kommen wir zu Aussagen über das Verhalten des einsamen Elektronenpaars des Stickstoffatoms, das sich in einfacher und doppelter Bindung befindet. Ferner läßt sich durch photochemische Untersuchungen ermitteln, welchen Einfluß Licht, das von der Azomethingruppe absorbiert wird, auf die Reaktionsfähigkeit des Stickstoffatoms hat. Endlich können vom Benzalanilin paarweise isomere Substitutionsderivate vom Typus



hergeleitet werden, deren vergleichende Untersuchung interessante Aufschlüsse erwarten ließ und erbrachte.

Die Reaktivität des Stickstoffatoms der Azomethingruppe in Benzalanilin- und Cinnamalanilinderivaten.

Die Anlagerung von Jodmethyl an Benzalanilin erfolgt mit einer Geschwindigkeit, die kommensurabel ist mit der Additions geschwindigkeit an Anilin und Dimethylanilin. Für die Reaktionsfähigkeit des einsamen Elektronenpaars des Stickstoffatoms, das ja für die Annahme der Methylgruppe verantwortlich zu machen ist, ist es also praktisch gleichgültig, ob die beiden anderen, nicht an den Benzolkern gebundenen Elektronenpaare je eine einfache Bindung zu einem Wasserstoff- oder Kohlenstoffatom herstellen oder sich zu einer Doppelbindung in der Azomethingruppe vereinigen. Werden nun aber Substituenten in die Benzolkerne eingeführt, so ergibt sich folgendes: Die Wirkung von Variatoren im Benzalphenylkern ist äußerst gering, d. h. innere Feldwirkungen werden durch die Methingruppe auf das Stickstoffatom in nur sehr geringem Maß weitergeleitet, trotzdem — wie das Absorptionsspektrum ausweist — eine erhebliche Deformation der Azomethingruppe durch die Variatoren hervorgerufen wird. Durch die Kette der konjugierten Doppel-

bindungen in den Derivaten des Cinnamalanilins wird eine innere Feldwirkung von Variatoren im Cinnamalkern innerhalb der Meßfehlergrenzen überhaupt nicht mehr übertragen.

Bedeutender ist hingegen die Wirkung, die von Variatoren im Anilinkern auf das Azomethinstickstoffatom ausgeübt wird. Diese Wirkung läuft symbiotisch mit der Wirkung der Variatoren auf die Aminogruppe bzw. die Dimethylaminogruppe. Die Nitrogruppe in para-Stellung setzt die Reaktionsfähigkeit herab, die Methoxygruppe erhöht sie. Jedoch ist die Wirkung auf die Azomethingruppe größtenteils schwächer (Tabelle 1). Der Quotient aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Benzalanilins und des Benzal-*p*-nitranilins mit Jodmethyl ist $0'03:0'0012 = 25$, während der Quotient aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen des Dimethylanilins und des *p*-Nitro-dimethylanilins $0'108:0'00012 = 900$ ist. Das deuten wir folgendermaßen: Durch Einführung eines Variators in den Anilinkern erleidet die Beanspruchung der Valenzelektronen, die den Kern an das Stickstoffatom der Azomethingruppe binden, eine Veränderung, die sich auf das gesamte Valenzelektronensystem des Stickstoffatoms auswirkt. Es muß ein Ausgleich für den Wechsel in der Beanspruchung erfolgen, die Elektronen weichen gewissermaßen einem Zwang. Sind zwei weitere Elektronenpaare an einfachen Bindungen beteiligt, so erfolgt der Ausgleich hauptsächlich am einsamen Elektronenpaar, dessen Reaktionsfähigkeit dadurch stark verändert wird, wie aus den Arbeiten von E. HERTEL und J. DRESSEL¹⁾ hervorgeht. Sind hingegen zwei Elektronenpaare zu einer Doppelbindung vereinigt, so weichen diese in erster Linie dem Zwang, während der Zustand des einsamen Elektronenpaars eine geringe Veränderung erfährt. (Elektronen in einfacher Bindung werden durch den Zwang auch gestört, wie in Analogie zum Verhalten der Methoxygruppe zu schließen ist²⁾), jedoch dürfte diese Störung größtenteils schwächer sein als bei den Elektronen von Doppelbindungen.)

Der Ersatz des Benzalrestes durch den Cinnamalrest setzt die Reaktionsfähigkeit des Stickstoffatoms der Azomethingruppe auf den dritten Teil herab. Die Vinylengruppe ist also im Vergleich zum Phenylrest der stärkere Variator.

¹⁾ E. HERTEL und J. DRESSEL, loc. cit. ²⁾ E. HERTEL und H. LÜHRMANN,
Z. Elektrochem. **45** (1939) 405.

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Anlagerung von Jodmethyl an Azomethinderivate in Alkohol bei 50°. Substituenten in para-Stellung. Zeit in Minuten.

	k_{50}
$C_6H_5-CH=N-C_6H_5$	0.03
$H_3CO-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$	0.03
$O_2N-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$	0.014
$C_6H_5-CH=N-C_6H_4-OCH_3$	0.033
$C_6H_5-CH=N-C_6H_4-NO_2$	0.0012
$C_6H_5-CH=CH-CH=N-C_6H_5$	0.009
$O_2N-C_6H_4-CH=CH-CH=N-C_6H_5$	0.008

Die chromophoren Eigenschaften der Gruppen
 $-CH=N-$ und $-CH=CH-CH=N-$.

Die Analyse der Absorptionsspektren der Benzalanilinderivate ließ sich im allgemeinen in der gleichen Weise durchführen, wie es

Tabelle 2.

Adsorbens in Äthylalkohol	Absorptionsgebiet V_1			
	$\nu_{\max} \cdot 10^{-2}$	$\varepsilon_{\max} \cdot 10^{-2}$	$\int \varepsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10^3$
$C_6H_5-C=N-C_6H_5$	318	100	57	30
$CH_3>N-C_6H_4-C=N-C_6H_5$	294	258	103	33
$O_2N-C_6H_4-C=N-C_6H_5$	274	76	30	37
$C_6H_5-C=N-C_6H_4-OCH_3$	309	76	13	11
$C_6H_5-C=N-C_6H_4-N^{CH_3}CH_3$	266	48	29	62
$C_6H_5-C=N-C_6H_4-NO_2$	257	54	13	26
$O_2N-C_6H_4-C=N-C_6H_4-OCH_3$	266	32	20	60
$O_2N-C_6H_4-C=N-C_6H_4-N^{CH_3}CH_3$	222	180	100	50
$CH_3>N-C_6H_4-C=N-C_6H_4-NO_2$	237	48	17	32

bei den Stilbenderivaten geschehen war¹⁾). Für die Lage der Absorptionsgebiete der substituierten Benzolkerne wurde eine Schätzung vorgenommen, die sich an die Spektren der entsprechend substituierten Anilin- bzw. Toluolderivate anlehnte und dem variochromen Einfluß der Azomethingruppe Rechnung trug. Die durch Subtraktion der Absorptionswirkungen der Nebenchromophore von der experimentell gewonnenen Kurve für die Gesamtabsorption erhaltenen Absorptionsgebiete für die chromophore Azomethingruppe dürften den wirklichen Verhältnissen recht nahe kommen (Tabelle 2, Abb. 1, 1).

Das Absorptionsspektrum des Benzalanilins läßt sich unter Berücksichtigung der Absorption des Aminobenzolkernes in zwei Absorptionsgebiete zerlegen, die der Azomethingruppe zuzuordnen sind. Die Einführung von Variatoren in die Benzolreste kann die ver-

Tabelle 2.

Absorptionsgebiet V_2				Absorptionsgebiet V_3				
ν_{\max} 10^{-2}	ε_{\max} 10^{-2}	$\int \varepsilon \cdot d\nu$ 10^{-6}	$H \cdot 10^{-2}$	ν_{\max}	ε_{\max}	$\int s \cdot d\nu$	H	$\mu \cdot 10^{18}$
75	146	80	100					1.55
								3.6
11	150	55	35	366	146	80	100	4.15
99	86	etwa 30	17					2.65
47	46	14	26	402	100	50	23	5.00
75	30	19	64					
20	58	33	57					6.9
18	40	24	60	367	65	22	35	8.6

¹⁾ E. HERTEL und H. LÜHRMANN, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 261.

schiedenartigste Wirkung auf die Absorptionseigenschaften der Azomethingruppe hervorrufen.

Führt man die Variatoren $-OCH_3$, $-NO_2$, $-N(CH_3)_2$ in para-Stellung zum Stickstoffatom ein, so wird das erste Absorptionsgebiet der Azomethingruppe zwar nach Rot verschoben, jedoch werden seine Wertzahl und ϵ_{\max} herabgedrückt, und das zweite Absorptionsgebiet wird ganz oder doch sehr stark zum Verschwinden gebracht. Beim Benzal-*p*-nitranilin, anscheinend auch beim Benzal-*p*-methoxyanilin rückt ein drittes Absorptionsgebiet aus dem tieferen Ultravioletten heran (Abb. 4, 5, 6).

Bei Einführung eines Variators in para-Stellung zum Methinkohlenstoffatom findet ebenfalls eine Verschiebung der Absorption nach Rot statt, jedoch zeigt sich hier ein sehr charakteristischer Unterschied in der Wirkungsweise der Dimethylaminogruppe und der Nitrogruppe. Das Spektrum des *p*-Dimethylamino-benzalanilins enthält nämlich nur noch ein — allerdings stark wirksames Absorptionsgebiet der Azomethingruppe, während das Spektrum des *p*-Nitrobenzalanilins drei Absorptionsgebiete aufweist, die der Azomethingruppe zuzuordnen sind. Hierdurch wird wahrscheinlich gemacht, daß substituierte Benzalanilinderivate in zwei elektromeren Formen auftreten können, von denen in speziellen Fällen die eine so stark überwiegt, daß die Resonanz mit der anderen spektroskopisch nicht in Erscheinung tritt. Bei den Derivaten des Stilbens und Diphenylbutadiens wurde ein Effekt, der auf Mesomerie schließen läßt, nicht gefunden (Abb. 2, 3).

Die Spektren von Benzalanilin, *p*-Nitrobenzalanilin und *p*-Dimethylaminobenzalanilin sind ein charakteristisches Beispiel für das Versagen der Auxochromtheorie von WIZINGER. Sowohl das Auxochrom $-N(CH_3)_2$ als auch das Antiauxochrom NO_2 bewirken als para-ständige Variatoren eine Farbvertiefung im Sinne WIZINGERS (Rotverschiebung und Verstärkung der Absorption), obwohl die eine Gruppe den polaren Gegensatz innerhalb der chromophoren Azomethingruppe verstärkt, während die andere ihn verringert.

Substituiert man in beiden para-Stellungen, so ergibt sich folgendes. Im *p*-Nitrobenzal-*p'*-anisidin hat das bei 26500 cm^{-1} liegende langwellige Absorptionsgebiet nur eine Wertzahl von $17 \cdot 10^{-6}$, auch das zweite um 38000 cm^{-1} liegende Absorptionsgebiet erreicht keinen höheren Wert. Hier wirkt die para-ständige Nitrogruppe vorwiegend rotverschiebend, während die para'-ständige Methoxygruppe eine

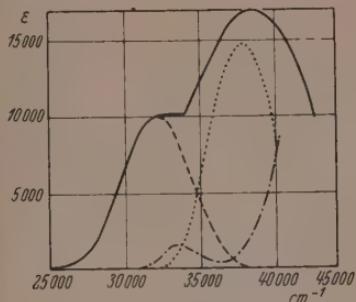


Abb. 1.

- Absorptionskurve des Benzylanilins.
- - - 1. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.
- - - 2. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.
- - - - Absorptionskurve des Anilins exp.

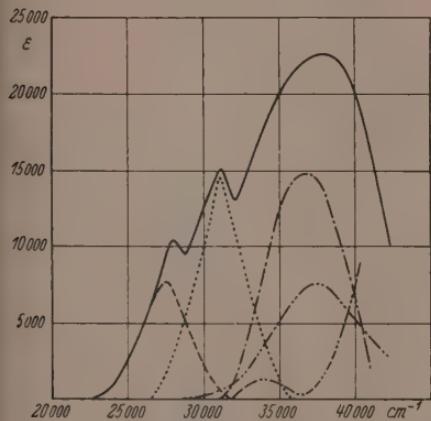


Abb. 3.

- - - Absorptionskurve *p*-Nitrobenzylanilin.
- - - 1. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.
- - - 2. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.
- - - 3. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.
- - - - Absorption des Nitrotoluols.
- - - - - Absorption des Anilins.

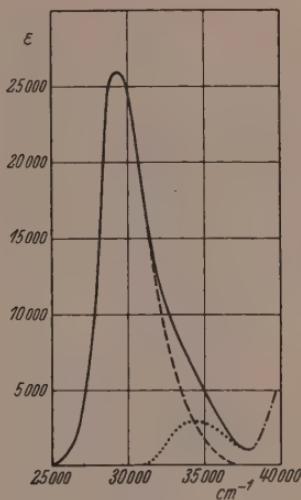


Abb. 2.

- - - Absorptionskurve *p*-Dimethylaminobenzalanilin.
- - - 1. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.
- - - - Absorption des Dimethylaminobenzolkerns.

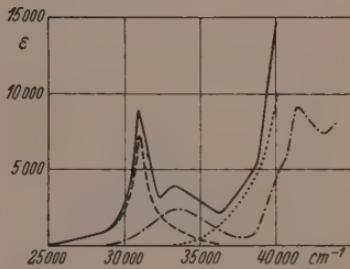


Abb. 4.

- - - Absorptionskurve Benzalp-anisidin.
- - - 1. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.
- - - 2. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.
- - - - Absorption des *p*-Anisidins.

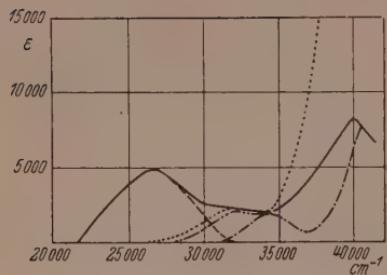


Abb. 5.

- Absorptionskurve Benzal-
p-dimethylaminoanilin.
Absorptionsgebiet der Azo-
methingruppe.
Tetramethyl-*p*-phenylen-
diamin exp.
Dimethylanilin exp.
Absorption des Dimethyl-
anilinkerns mutmaßlich.

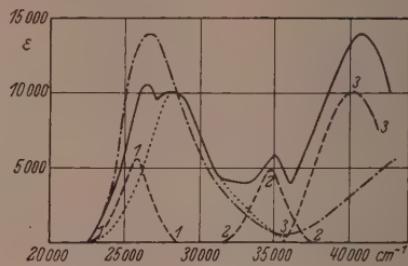


Abb. 6.

- Absorptionskurve Benzal-
p-nitranilin.
p-Nitranilin exp.
Abgeschätzte Absorption
des Nitranilinkerns.
Absorptionsgebiete der Azo-
methingruppe.

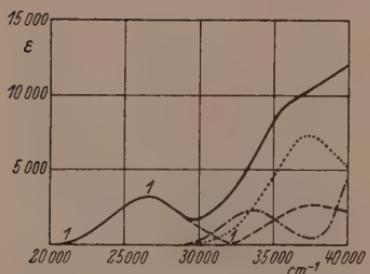


Abb. 7.

- Absorptionskurve *p*-Nitro-
benzal-*p'*-anisidin.
1. Absorptionsgebiet der
Azomethingruppe.
2. Absorptionsgebiet der
Azomethingruppe.
Nitrobenzol exp.
Anisol exp.

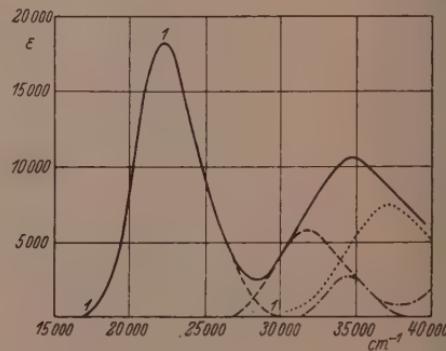


Abb. 8.

- Absorptionskurve *p*-Nitroben-
zal-*p'*-dimethylaminoanilin.
1. Absorptionsgebiet der Azo-
methingruppe.
2. Absorptionsgebiet der Azo-
methingruppe.
Absorption des Nitrobenzol-
kerns (übernommen).
Absorption d. Dimethylamino-
benzolkerns (abgeschätzt).

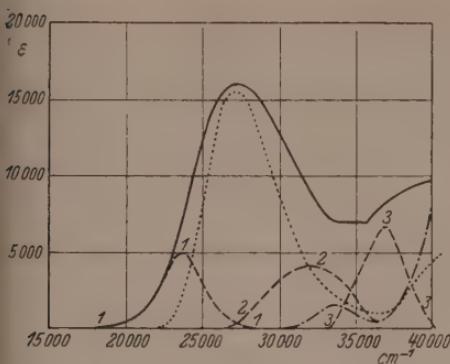


Abb. 9.

Absorptionskurve *p*-Dimethylaminobenzal-*p'*-nitranilin.

- 1 - - - 1 1. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.
- 2 - - - 2 2. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.
- 3 - - - 3 3. Absorptionsgebiet der Azomethingruppe.
- p*-Nitranilin exp.
- Dimethylanilin exp.

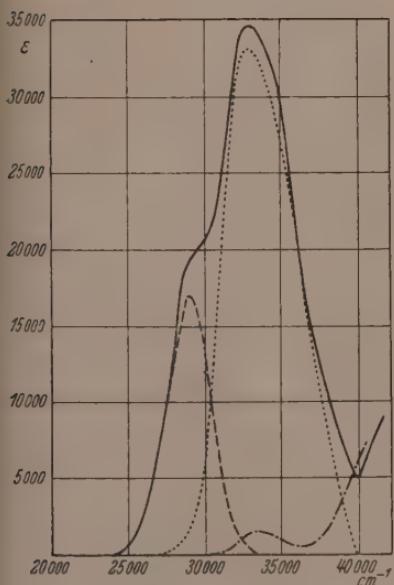


Abb. 10.

- 1. Absorptionsgebiet der Vinylenazomethingruppe.
- 2. Absorptionsgebiet der Vinylenazomethingruppe.
- Anilin exp.

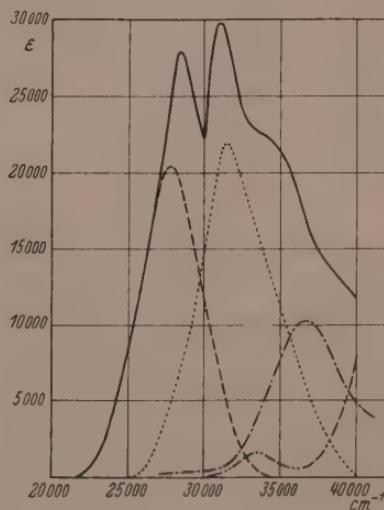


Abb. 11.

- 1. Absorptionsgebiet der Vinylenazomethingruppe.
- 2. Absorptionsgebiet der Vinylenazomethingruppe.
- Nitrotoluol exp.
- Anilin exp.

Herabsetzung der Absorption bewirkt. Im *p*-Nitrobenzal-*p*-dimethylamino-anilin unterstützen sich die chromolatorischen Wirkungen der Variatoren, während die absorptionsschwächende Wirkung

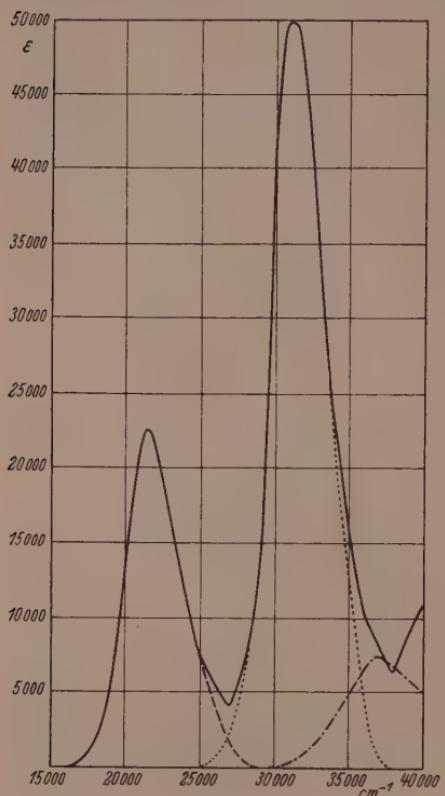


Abb. 12.

- Absorptionskurve *p*-Nitrocinnamal-*p*'-dimethylaminoanilin.
- 1. Absorptionsgebiet der Vinylenazomethingruppe.
- 2. Absorptionsgebiet der Vinylenazomethingruppe.
- - - Nitrobenzol exp.

der *p'*-ständigen Gruppe kaum in Erscheinung tritt. Das erste Absorptionsgebiet ist um nahezu $10\,000\text{ cm}^{-1}$ nach Rot verschoben unter Ansteigen der Wertzahl von $56 \cdot 10^{-6}$ auf $90 \cdot 10^{-5}$. Bezuglich seines spektroskopischen Verhaltens zeigt dieser Körper also eine weitgehende Analogie zu den entsprechenden Substitutionsderivaten von Stilben, Azobenzol, Diphenylbutadien und Cinnamalanilin. Im Gegensatz hierzu verhält sich das *p*-Dimethylamino-*p*'-nitranilin ganz anders. Seine Absorption im Sichtbaren und langwelligen Ultraviolett dürfte hauptsächlich auf die chromophore Wirkung des Nitranilinkernes zurückzuführen sein. Die Absorption der chromophoren Azomethingruppe erscheint stark herabgedrückt bis auf ein Absorptionsgebiet mit der Wertzahl $15 \cdot 10^{-6}$ und dem Maximum bei $24\,000\text{ cm}^{-1}$ und ein Absorptionsgebiet mit der Wertzahl $30 \cdot 10^{-5}$ und einem Maximum bei $30\,000\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 7, 8, 9).

Überraschend ist das Verhalten des Benzophenonanils und seines *p,p'*-Dinitroderivats. Das erste Absorptionsgebiet des Benzalanilins wird durch Einführung eines zweiten Phenylkernes am Methinkohlenstoffatom um 3000 cm^{-1} nach Rot verschoben und seine Wertzahl

von $56 \cdot 10^{-6}$ auf $8 \cdot 10^{-6}$ herabgesetzt. Die Einführung der beiden para-ständigen Nitrogruppen führt zu einer weiteren Rotverschiebung um 1600 cm^{-1} bei gleichbleibender Wertzahl, während der Übergang von Benzalanilin zu *p*-Nitrobenzalanilin mit einer Rotverschiebung des ersten Absorptionsgebietes der Azomethingruppe um 4500 cm^{-1} verbunden ist. Die beiden Nitrogruppen des Dinitrobenzophenonanils verhalten sich also nicht additiv hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Absorption der Azomethingruppe. (Auch die Rotverschiebung des zweiten Absorptionsgebietes beträgt nur etwa 2500 cm^{-1} .)

Die Untersuchungen an den Derivaten des Stilbens und Diphenylbutadiens hatten gezeigt, daß keine Anzeichen dafür vorhanden sind, daß der Chromophor Vinylen mit dem Chromophor Phenyl verschmilzt, daß jedoch die Divinylengruppe als ein Chromophor auftritt. Analog ist der Befund für die chromophoren Eigenschaften der Derivate des Benzalanilins und des Cinnamalanilins. Die Azomethingruppe ist ein Chromophor für sich mit Absorptionsgebieten, die von denen der Phenylkerne getrennt sind. Die Vinylazomethingruppe ist ein einheitlicher Chromophor, dessen Absorptionsgebiete sich nicht aufteilen lassen in einen Anteil der Vinylengruppe und einen Anteil der Azomethingruppe. Beziiglich der chromovariatorischen Wirkung para-ständiger Variatoren auf die Vinylazomethingruppe finden wir weitgehende Analogie zu der Wirkung auf die Divinylengruppe (Abb. 10, 11, 12).

Die elektrische Ladungsverteilung in Benzalanilinderivaten.

In der Erwartung, Aufschlüsse zu erhalten über die induktive Deformierbarkeit der Azomethingruppe haben wir die Dipolmomente der Substitutionsderivate des Benzalanilins ermittelt und in der üblichen, vektoranalytischen Weise diskutiert. Es zeigt sich jedoch, daß die elektrische Ladungsverteilung in Benzalanilinderivaten nur diskutiert werden kann unter Zuhilfenahme einer ganzen Reihe von Annahmen, denen nur eine beschränkte Sicherheit zukommt. Die Größe der Valenzwinkel sowie die Änderung der Bindungsmomente infolge induktiver Wirkung der Substituenten lassen sich nur abschätzen. Hinzukommt, daß die Dipolmomente einiger Derivate — infolge ihrer Schwerlöslichkeit in dipollosen Lösungsmitteln — nicht sehr genau bestimmt werden können. Die folgenden Ausführungen werden also unter Vorbehalt gegeben. Sie scheinen uns die der Wirklichkeit am nächsten kommende Deutung der experimentellen Befunde zu sein.

Das Dipolmoment des Benzalanilins ergibt sich zu 1.55 D , hat also den gleichen Wert wie Anilin und ist von dem Wert für Ammoniak (1.44 D) nur wenig verschieden. Das legt die Annahme nahe, daß die Valenzwinkel am Stickstoffatom des Benzalanilins denen am Stickstoffatom des Ammoniaks nahezu gleich sind. Legen wir unseren Betrachtungen das Modell des Ammoniakmoleküls nach LUEG und HEDFELD¹⁾ zugrunde, so ergibt sich der Winkel zwischen der Bindung des Stickstoffatoms an das Kohlenstoffatom des Benzolkernes und der Ebene der Doppelbindung in der Azomethingruppe zu 132° . Der Winkel zwischen der Bindung des Azomethinkohlenstoffatoms mit dem Kohlenstoffatom des Kernes und der Ebene der Azomethindoppelbindung ist unter Zugrundelegen des Kohlenstofftetraeders gleich 125.5° . Die vektorielle Zerlegung des Dipolmomentes des Benzalanilins in die Bindungskomponenten ergibt nun für die Komponente in der $\text{CH}=\text{N}$ -Bindung 2.1 D , in Richtung der $\text{N}-\text{C}_{\text{Kern}}$ -Bindung 1.7 D , in beiden Fällen ist das Stickstoffatom der negative Pol.

Legt man der Berechnung der Dipolmomente der Derivate des Benzalanilins die am Benzalanilin ermittelten Daten für Bindungsmomente und Valenzwinkel sowie die aus Messungen an Benzolderivaten gewonnenen Werte für die Gruppenmomente der Substituenten zugrunde, so erhält man als Ergebnis der vektoriellen Addition Werte, die mit den Messungsergebnissen nicht übereinstimmen. Besonders kraß ist der Unterschied für *p*-Dimethylamino-*p'*-nitranilin: $\mu_{\text{add.}} = 5.1\text{ D}$, $\mu_{\text{exp.}} = 8.6\text{ D}$. Zieht man nun unsere früheren, an Nitrobenzol- und Nitrostilbenderivaten gewonnenen Erkenntnisse hinzu, denen gemäß die Nitrogruppe in para-ständigen, deformierbaren Substituenten (z. B. Dimethylaminogruppe, Vinylengruppe) eine Verschiebung der elektrischen Ladungsverteilung hervorruft, so kommt man zu einer brauchbaren Deutung der Dipolinkremente bei den Benzalanilinderivaten. Für *p*-Nitrostilben wird $\Delta\mu = \mu_{\text{exp.}} - \mu_{\text{add.}} = 1\text{ D}$, für *p*-Nitro-*p*-dimethylaminostilben $\Delta\mu = \mu_{\text{exp.}} - \mu_{\text{add.}} = 2.5\text{ D}$. Die Vinylengruppe erfährt also durch die induktive Wirkung der Substituenten eine Deformation, so daß sie polar wird, und zwar wird das Kohlenstoffatom am nitrierten Kern zum negativen, das Kohlenstoffatom am aminierten Kern zum positiven Pol des Dipols. Wendet man diese Erfahrung auf die Benzalanilinderivate an, so ist zu folgern, daß die Einführung einer Nitrogruppe in den Anilinkern das Moment der Azomethingruppe vergrößert, während sie von der para-Stellung

¹⁾ P. LUEG und K. HEDFELD, Z. Physik 45 (1932) 599.

des Toluolkernes aus den polaren Gegensatz innerhalb der Azomethingruppe verringert. Ferner dürfte die Nitrogruppe im Anilinkern das Bindungsmoment $=N-C_{\text{Kern}}$ verkleinern, während die Aminogruppe umgekehrt wirkt.

Am klarsten liegen die Verhältnisse beim *p*-Dimethylaminobenzal-*p'*-nitranilin. Gleichgültig, ob *cis*- oder *trans*-Form vorliegt und ob man die freie Drehbarkeit um einfache Bindungen berücksichtigt, das gefundene Moment ist größer als die Resultante aus den Gruppen- und Bindungsmomenten. Nimmt man hingegen eine zur Momentvergrößerung führende Deformation der Azomethingruppe hinzu, so erhält man eine überzeugende Deutung des hohen gefundenen Wertes. Das gleiche gilt für Benzal-*p*-nitranilin. Bei den anderen Derivaten des Benzalanilins, deren Dipolmoment wir bestimmt haben, sind die Verhältnisse komplizierter, jedoch sei bemerkt, daß alle Erfahrungen dafür sprechen, daß der induktive Einfluß der Substituenten auf die Polarität der Azomethingruppe sich so auswirkt, daß Nitrogruppe im Anilinkern und Dimethylaminogruppe im Toluulkern den elektrischen Gegensatz von Kohlenstoff und Stickstoffatom in der Azomethingruppe verstärken, während die umgekehrte Anordnung der Substituenten den Gegensatz verringert.

Auffallenderweise zeigt sich, daß die Rotverschiebung der Absorptionsgebiete der Azomethingruppe im *p*-Dimethylaminobenzal-*p'*-nitranilin bei gleichzeitiger bedeutender Herabsetzung der Wertzahl der Absorption geringer ist, trotzdem hier der polare Gegensatz innerhalb der Azomethingruppe verstärkt ist. Wir sehen hier sehr deutlich, daß eine elektrostatische Deutung der Verschiebungen der Absorptionsgebiete nicht zutreffend ist. Die Absorption besorgenden Elektronen in der weniger polaren Gruppe werden durch kleinere Quanten und häufiger angeregt als in der stärker polaren.

Reaktionen der Benzalanilinderivate mit Jodmethyl.

Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen der Benzalanilinderivate mit Jodmethyl wurden Lösungen in 96%igem Alkohol benutzt. Diese waren nach dem Zusammengeben der Komponenten 0'1 mol. in bezug auf das Benzalanilinderivat, 0'3 mol. in bezug auf Jodmethyl. Nach dem Vermischen der Komponentenlösungen wurde die gesamte Lösungsmenge in gleiche Teile zu je 10 cm³ aufgeteilt, die in Glasgefäßen in den Thermostat gestellt wurden. In Zeitabständen, die der Geschwindigkeit des Reaktions-

ablaufs angepaßt waren, wurden die Proben mit $1/10$ norm. Silbernitratlösung elektrometrisch titriert. Die Zunahme an Jodionengehalt der Versuchslösungen war ein Maß für den erfolgten Umsatz. Die Reaktionen erwiesen sich als durchweg bimolekular. Die Versuchstemperatur betrug immer 50°C . Zeit in Minuten.

Benzalanilin

wurde durch Kondensation von Benzaldehyd mit Anilin dargestellt. Umkristallisiert aus Alkohol. F.P. 49.5° .

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
5	0.006	0.025
10	0.012	0.028
15	0.019	0.03
20	0.029	0.035
25	0.031	0.03
30	0.036	0.03
40	0.043	0.03
125	0.06	0.03
Mittelwert		0.03

Benzal-*p*-nitranilin

wurde durch Kondensation von Benzaldehyd mit *p*-Nitranilin bei 120° unter Zugabe von Salzsäure und Piperidin dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin hellgelbe Nadeln F.P. 115° .

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
120	0.005	0.001
270	0.015	0.0013
480	0.022	0.0011
1480	0.057	0.0013
1785	0.073	0.0016
Mittelwert		0.0012

p-Nitrobenzalanilin

wurde dargestellt durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Anilin. Nach dem Umkristallisieren aus Äther bildet es gelbe Nadeln F.P. 93° .

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
10	0.006	0.012
20	0.012	0.012
30	0.018	0.012
40	0.024	0.015
50	0.030	0.015
60	0.035	0.015
70	0.039	0.014
Mittelwert		0.014

Benzal-*p*-methoxyanilin

wurde durch Zugabe der äquivalenten Menge Benzaldehyd zu geschmolzenem *p*-Anisidin dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert. F.P. 72°.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
5	0.007	0.027
10	0.012	0.024
15	0.019	0.024
25	0.040	0.039
35	0.047	0.033
45	0.054	0.031
65	0.065	0.033
Mittelwert 0.033		

p-Methoxybenzalanilin.

In das auf 80° erhitzte Anilin wurde die entsprechende Menge Anisaldehyd eingetragen, das hellgelbe Reaktionsprodukt aus Alkohol rein dargestellt. F.P. 61°.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
10	0.015	0.027
15	0.021	0.027
20	0.029	0.032
30	0.037	0.027
40	0.050	0.032
50	0.055	0.027
70	0.056	0.021
Mittelwert 0.028		

Cinnamalanilin,

durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Anilin in der Kälte entstanden, bildet nach dem Umkristallisieren aus Äther fast farblose Kristalle. F.P. 65°.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
10	0.005	0.0088
20	0.010	0.0093
35	0.016	0.0093
60	0.023	0.0084
200	0.053	0.0070
Mittelwert 0.0086		

p-Nitrocinnamalanilin

wurde durch Kondensation von *p*-Nitrozimtaldehyd mit Anilin unter Kühlung gewonnen und aus Äther umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle. F.P. 134°.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
15	0'0065	0'008
40	0'017	0'009
80	0'030	0'008
110	0'042	0'009
170	0'052	0'008
250	0'063	0'008
Mittelwert		0'008

Bestimmung der Dipolmomente.

Die Dielektrizitätskonstanten wurden in der von E. HERTEL und H. DUMONT (loc.cit.) angegebenen Apparatur bestimmt. Als Lösungsmittel diente sorgfältig gereinigtes und getrocknetes Benzol. Die Auswertung erfolgte nach dem Verfahren von HEDESTRAND, die Messungen führte Herr Dr. ENGELBERT LIESE aus. Als Wert für die Atompolarisation wurden 15% der Elektronenpolarisation in Ansatz gebracht. Von allen Körpern wurden mehrere Meßreihen angesetzt.

Benzalanilin MG 181.

3 Meßreihen.

<i>n</i>	<i>d</i>	ε
0'00160	0'8737	2'289
0'00176	0'8738	2'290
0'00259	0'8740	2'293
0'00320	0'8744	2'296
0'00320	0'8746	2'298
0'00519	0'8748	2'304
0'00641	0'8761	2'310

$$P = P_E + P_A = 65; \mu = 1'55 \pm 0'1.$$

p-Nitro-benzalanilin MG 226.

2 Meßreihen.

<i>n</i>	<i>d</i>	ε
0'00026		2'289
0'00042		2'290
0'00052		2'295
0'00083		2'304
0'00104		2'309
0'00167	0'8750	2'326
0'00208	0'8752	2'336

$$P = P_E + P_A = 72; \mu = 4'15 \pm 0'05.$$

Benzal-*p*-nitranilin MG 226.
2 Meßreihen.

<i>n</i>	<i>d</i>	ε
0.00046	0.8740	2.297
0.00056	0.8741	2.301
0.00092	0.8743	2.316
0.0011	0.8745	2.324
0.00184	0.8750	2.349
0.00246	0.8750	2.373

$$P = P_E + P_A = 72; \mu = 5.00 \pm 0.05.$$

p-Dimethylamino-benzalanilin MG 224.
3 Meßreihen.

<i>n</i>	<i>d</i>	ε
0.0026	0.8748	2.336
0.0042	0.8758	2.369
0.0043	0.8758	2.370
0.0053	0.8765	2.398
0.0085	0.8780	2.458
0.0086	0.8780	2.459
0.0107	0.8789	2.508
0.0113	0.8793	2.517

$$P = P_E + P_A = 80; \mu = 3.6 \pm 0.05.$$

Benzal-*p*-dimethylamino-anilin MG 224.
3 Meßreihen.

<i>n</i>	<i>d</i>	ε
0.00064	0.8735	2.291
0.00094	0.8740	2.293
0.00098	0.8740	2.294
0.00128	0.8740	2.298
0.00189	0.8744	2.303
0.00196	0.8745	2.303
0.00392	0.8757	2.322

$$P = P_E + P_A = 80; \mu = 2.65 \pm 0.1.$$

p-Nitrobenzal-*p*'-dimethylamino-anilin MG 269.
2 Meßreihen.

<i>n</i>	<i>d</i>	ε
0.00025	0.8733	2.298
0.00039	0.8740	2.308
0.00041	0.8740	2.310
0.00050	0.8740	2.315
0.00078	0.8743	2.333
0.00082	0.8744	2.338
0.00100	0.8744	2.352
0.00104	0.8744	2.352

$$P = P_E + P_A = 86; \mu = 6.87 \pm 0.05.$$

p-Dimethylamino-benzal-*p'*-nitranilin MG 269.

1 Meßreihe.

<i>n</i>	<i>d</i>	<i>ε</i>
0.00024	0.8740	2.3053
0.00032	0.8741	2.3170
0.00043	0.8742	2.3286
$P = P_E + P_A = 86; \mu = 8.6 \pm 0.2$.		

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Mitteln, der Justus Liebig-Gesellschaft für Verleihung eines Stipendiums an die eine von uns.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-chemisches Institut
der Technischen Hochschule.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 126: Kohlenoxysulfid und Cyanchlorid.

Von

J. Wagner.

(Eingegangen am 12. 1. 41.)

Der Poliarsationszustand des RAMAN-Spektrums von $O:C:S$ und $Cl \cdot C:N$ spricht im ersten Fallo für ein nicht linear, im zweiten für ein linear gebautes Molekül. Ein zweiter Hinweis auf die Struktur beider Moleküle wird aus der Linienaufspaltung infolge Anwesenheit von Isotopen abgeleitet, der zum gleichen Ergebnis führt.

Die Moleküle Kohlenoxysulfid und Cyanchlorid werden im Sinne der Valenzlehre allgemein als linear gebaut angesehen. So wurde z. B. den bisher durchgeföhrten Berechnungen der Kernabstände in $OCS^1)$ und $Cl \cdot CN^2)$ aus Röntgen- und Elektronenbeugungsversuchen stets ein lineares Molekül zugrunde gelegt. Es soll hier untersucht werden, welche Aussage über den Molekülbau sich aus dem RAMAN-Spektrum ergibt. Über die dazu nötigen Polarisationsmessungen, die Darstellung der Substanz und die Aufnahmedaten wird im Anhang berichtet. Für OCS wird außerdem zur Diskussion noch das Ultrarotspektrum herangezogen.

Kohlenoxysulfid $O:C:S$.

In Tabelle 1 wurden alle bisher erhaltenen RAMAN- und Ultrarotspektren des Kohlenoxysulfids zusammengefaßt. In der zweiten Spalte stehen die Messungen von DADIEU und KOHLRAUSCH³⁾, in der dritten und vierten eigene mit normaler und großer Dispersion, und in der fünften Spalte sind die Depolarisationsfaktoren angegeben. Die Ultrarotmessungen der sechsten bzw. siebenten Spalte werden von BAILEY und CASSIE⁴⁾ bzw. BARTUNEK und BARKER⁵⁾ durchgeföhrert.

¹⁾ L. VEGARD, Z. Kristallogr. **77** (1931) 411. R. W. DORNTÉ, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 4126. H. BOERSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien (B) **144** (1935) 1.

²⁾ I. Y. BEACH u. A. TURKEVICH, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 299. ³⁾ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Physik. Z. **33** (1932) 165. ⁴⁾ C. R. BAILEY und A. B. D. CASSIE, Nature **128** (1931) 637. Proc. Roy. Soc. London **135** (1932) 375.

⁵⁾ P. F. BARTUNEK und E. F. BARKER, Physic. Rev. **48** (1935) 516.

Tabelle 1. Schwingungsspektrum von Kohlenoxydsulfid OCS.

D.K.	RAMAN-Spektren			Ultrarot			Zuordnung
	Normale Dispersion	Große Dispersion	ρ	B.C.	B.B.		
1	—	236 ($\frac{1}{2}$ sb) (e)	—	—	527 (4)	522 Q Q Q	$\omega_3 = 519 (dp, \perp)$
2	524 (0) (e)	516 (4 d) (e)	519 (2 b) (k, f, e)	0'63	—	—	—
3	—	581 (0) (e)	591 (0) (e)	—	—	—	—
4	878 (00) (e)	699 (00) (e)	712 (00) (e)	—	—	—	$2\omega_3 - 2\omega_1 = 673 (?)$
5	—	855 (6) (f, e)	854 (3) (k, i, e)	0'10	858 (15)	859 P R	$\omega_1 = 863 (p, \parallel)$
6	859 (6) (f, e)	855 (19) (g, f, e)	862 (15) ($k, i, g, f, \pm e$)	0'16	1051 (12)	1047 P R	$2\omega_2 = 1038 (p, \parallel)$
7	1041 ($\frac{1}{2}$ b) (e)	1038 (4) (e)	1042 (3) (k, i, f, e)	—	—	—	—
8	—	1100 (0) (e)	1108 (0) (k, e)	—	—	—	$\omega_1 + \omega_2 = 1381 (dp, \perp)$
9	1383 (0 b) (e)	—	1382 (00) (k, e)	—	—	—	$\omega_3 - \omega_2 = 1529 (dp, \perp)$
10	—	—	—	—	—	1530 Q	—
11	—	—	—	—	—	1559 Q	—
12	—	—	—	—	—	1718 (2)	1710 P R
13	—	—	—	—	—	1898 (3)	1892 P R
14	2055 (0 b) (e)	[2039 (4 d) (e, Hg)]	2050 (2 sb) (k, e)	0'78	2079 (28)	2051 P R	$2\omega_2 + \omega_1 = 1892 (p, \parallel)$
15	—	2114 (00) (e)	—	—	—	—	$\omega_3 = 2051 (p, \parallel)$
16	2233 (0 b) (e)	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—	—

Die unter Zuordnung angegebene Erwartung (p , dp , \parallel , \perp) sollte für ein lineares Molekül beobachtet werden.

Der beobachtete Polarisationszustand spricht nicht für ein lineares unsymmetrisches Molekül, für welches die Deformationsschwingung ω_2 (Linie Nr. 2) den Wert $\varrho = 0.86$ besitzen müßte. Das Verhalten des gesamten Polarisationszustandes zeigt vielmehr Ähnlichkeit mit dem der gewinkelten Äthylderivate¹⁾. Ebenso wie in diesen Fällen ist auch in $O:C:S$ die Linie ω_3 breit und verwaschen, während sie z. B. im linearen unsymmetrischen $O:N:N$ scharf ist und den niedrigen Depolarisationsfaktor $\varrho = 0.22$ aufweist.

Ein weiterer Hinweis dafür, daß $O:C:S$ nicht linear ist, ergibt sich noch aus der in Tabelle 1 unter Nr. 5 angeführten Frequenz 854, die gegen die Grundschwingung ω_1 (Nr. 6) einen Abstand von 8 cm^{-1} hat. Man wird diesen Trabanten wohl kaum anders deuten können als zu $O:C:S^{34}$ gehörend. Mit den für ein gewinkeltes, unsymmetrisches, dreiatomiges Valenzkraftmodell gültigen Formeln²⁾ kann die Änderung der Grundfrequenzen berechnet werden, die eintritt, wenn man das Atom S^{32} durch das Isotop S^{34} ersetzt. Dabei ergeben sich bei Variation des Valenzwinkels α folgende Frequenzen, wenn ω_2 , ω_1 , ω_3 für $\alpha = 180^\circ$ und $m_3 = 32$ die vorgegebenen Werte 520, 860, 2050 haben:

	$\alpha = 180^\circ$	175°	170°	160°
ω_2	$m_3 = 32$	520.0	517.5	510.3
	$m_3 = 34$	519.2	516.5	509.0
	$\Delta\omega_2$	0.8	1.0	1.3
ω_1	$m_3 = 32$	860.0	864.0	876.0
	$m_3 = 34$	848.7	853.1	865.3
	$\Delta\omega_1$	11.3	10.9	10.7
ω_3	$m_3 = 32$	2050	2049	2046
	$m_3 = 34$	2050	2047	2044
	$\Delta\omega_3$	0	2	2

Die Frequenzänderung, die ω_2 und ω_3 erleiden, liegt für alle Valenzwinkelwerte innerhalb des Auflösungsvermögens unserer Apparatur, besonders deshalb, weil es sich hier um diffuse Linien handelt. Für

¹⁾ Vgl. J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 69. ²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, S.R.E. Erg.-Bd. (Springer, Berlin 1938), S. 65. In Gleichung (4b) sind die Ausdrücke s_2/s_1 und s_1/s_2 miteinander zu vertauschen.

ein lineares Molekül wäre ein Abnahme der Frequenz ω_1 um 1'31% zu erwarten, während die beobachtete Abnahme $8/862 = 0'928\%$ beträgt, was einem Modell mit einem durch Interpolation erhaltenen Valenzwinkel von ungefähr 152° entspricht.

Rein gefühlsmäßig wird gegen die Winkelung des $O:C:S$ -Moleküls sicherlich ein gewisses Widerstreben vorhanden sein. Was die physikalischen Argumente anbelangt, so dürften die Röntgen- und Elektronenbeugungsversuche eine Abweichung von 28° von der gestreckten Form kaum mit Sicherheit ausschließen können. Ebenso ist auch die Folgerung von ZAHN und MILES¹⁾, daß wegen der Gleichheit der Differenz der Dipolmomente von Dianisyl-thioketon und Dianisyl-keton mit dem Dipolmoment von $O:C:S$ letzteres in linearer Form vorliegen müßte, kaum als schlüssiger Gegenbeweis anzusehen. Das Ultrarotspektrum dagegen scheint sich bezüglich des Auftretens und Fehlens von Q -Zweigen so zu verhalten, wie man es von einem linearen Molekül erwarten würde. Es sollten nämlich jene Absorptionsbanden, die zu den -Schwingungen ω_1 und ω_3 sowie zu deren Ober- und Kombinationstönen oder zu $2\omega_2$ sowie zu Kombinationen mit $2\omega_2$ gehören, nur P - und R -Zweige aufweisen. Dagegen sollten die \perp -Schwingung ω_2 , Kombinationen mit ω_2 und der Oberton $3\omega_2$ auch einen Q -Zweig liefern. Daß die Forderungen für die -Schwingungen erfüllt sind, geht aus den in der Arbeit von BARTUNEK und BARKER²⁾ wiedergegebenen Bandformen eindeutig hervor. Die ebenfalls graphisch wiedergegebene Bande Nr. 17 (2575) kann aber ebensogut auch als Doppelbande 2565 und 2575 mit fehlendem Q -Zweig aufgefaßt werden; von den andern \perp -Banden Nr. 10 (1530), Nr. 11 (1559) wird im Text nur angegeben, daß sie ähnlich wie Nr. 17 aussehen. Die zu ω_2 gehörige Bande Nr. 2 besitzt zweifellos einen P -, Q -, R - bzw. drei Q -Zweige. Bezuglich der Valenzschwingungen könnte hier allerdings die Frage gestellt werden, welche Abweichung von der linearen Form vorliegen müßte, um das Auftreten von Q -Zweigen hinreichender Intensität zu bewirken.

Cyanchlorid $Cl \cdot C:N$.

Über das RAMAN-Spektrum von Cyanchlorid lagen bisher nur Beobachtungen von WEST und FARNSWORTH³⁾ vor, deren Ergebnis

¹⁾ C. T. ZAHN und J. MILES, Physic. Rev. **32** (1926) 497. ²⁾ P. F. BARTUNEK und E. F. BARKER, Physic. Rev. **48** (1935) 516. ³⁾ W. WEST und M. FARNSWORTH, J. chem. Physics **1** (1933) 402.

in Spalte 2 der Tabelle 2 eingetragen ist. Die eigenen Aufnahmen in der dritten Spalte wurden mit großer Dispersion gewonnen.

Tabelle 2. RAMAN-Spektrum von Cyanchlorid $Cl \cdot C : N$.

Nr.	W.F.	Große Dispersion	ϱ	Zuordnung
1	397 (3)	394 (5 d) ($k, i, \pm f, \pm e$)	0·87	$\omega_2 = 396 (dp)$
2	—	723 (3 d) (k, e)	—	$\omega_1 = 730 (p)$
3	729 (5)	730 (8) ($k, i, f, \pm e$)	0·20	
4	809 (0)	809 (2 b d) (k, e)	P	$2\omega_2 = 792 (p)$
5	—	2090 (2) (k, e)	—	$H \cdot C : N$
6	—	2201 (4) (k)	—	—
7	2201 (10)	2206 (12 \uparrow) (k, i, g, f, e)	0·24	$\omega_3 = 2204 (p)$

Für dieses Molekül stehen die Ergebnisse der Polarisationsmessungen im Einklang mit den für ein lineares Molekül zu stellenden Forderungen: Die tiefste, zur Deformationsschwingung ω_2 gehörige Frequenz wird depolarisiert, die beiden Valenzfrequenzen ω_1 und ω_3 werden polarisiert beobachtet. Der Oberton $2\omega_2$ liegt allerdings etwas zu hoch, doch könnte diese Frequenz möglicherweise durch Kopplung mit ω_1 eine Erhöhung erfahren haben. Die Linie Nr. 5 ist einer geringen Verunreinigung durch Cyanwasserstoffsäure zuzuschreiben. Für die Frequenz 2201 (Nr. 6), deren Wert unsicher ist, weil sie mit der benachbarten stärkeren Linie Nr. 7 zusammenfließt, kann vorläufig keine Deutung angegeben werden.

Ebenso wie in $O:C:S$ zeigt auch hier die Frequenz ω_1 einen Trabanten (Nr. 2), der wohl dem Molekül $Cl^{35} \cdot C : N$ zuzuschreiben sein wird. Rechnet man nun für ein lineares Molekül die Frequenzabnahme, die bei Ersatz von Cl^{35} durch Cl^{37} zu erwarten ist, wenn für Cl^{35} die Frequenzwerte 394, 729, 2201 gelten, dann ergibt sich:

	ω_2	ω_1	ω_3
$Cl^{35} \cdot C : N$	394·0	729·0	2201·0
$Cl^{37} \cdot C : N$	393·6	720·7	2200·8
$\Delta\omega$	0·4	8·3	0·2

Eine so geringe Änderung wie die der Frequenzen ω_2 und ω_3 kann mit unserer Apparatur, wie schon früher erwähnt, nicht festgestellt werden; für ω_1 aber steht die beobachtete Frequenzabnahme $\Delta\omega = 7$ (genauer 73 cm^{-1}) in hinreichender Übereinstimmung mit der Erwartung, was als eine weitere Stütze für den linearen Bau des Moleküls gewertet werden kann.

Anhang.

1. Kohlenoxysulfid $O:C:S$. Darstellung aus Kaliumrhodanid und Schwefelsäure nach Vorschrift (vgl. BEILSTEIN Bd. III, S. 131). Das Gas wurde in absolute alkoholische Kalilauge eingeleitet und das sich ausscheidende äthyl-thiokohlensaure Kalium zweimal aus absolutem Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. [Fp: $\sim 200^\circ$ unter Zersetzung, Lit. Fp: 170° unter Zersetzung.] Aus dem so gereinigten Salz wurde mit verdünnter Salzsäure das $O:C:S$ wieder freigesetzt, nach Trocknung in einer gekühlten Vorlage kondensiert und noch dreimal destilliert. Kp.₇₆₀: $\sim -45^\circ$; Lit. Kp.: -47° . Zuletzt wurde in das RAMAN-Rohr destilliert und dieses nach dem Durchleiten von Stickstoff abgeschmolzen.

Aufnahmen: Normale Dispersion: Nr. 3120 m. F., $t=12$, Nr. 3121 m. F., enger Spalt (0'04), $t=18$. Große Dispersion: Nr. 23, $t=24^{1/2}$; Nr. 24, $t=48$; Nr. 25, $t=46^{1/2}$, alle m. F.; Nr. 28 o. F., $t=21$. Die einzelnen Ergebnisse der Polarisationsmessungen sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3. Polarisationsverhältnisse in $S:C:O$.

$\Delta\nu$	Geschätzt		Mittel		Pl. 524; $t=48$		Pl. 525; $t=77$		Pl. 526; $t=53$	
	i_π	i_σ	$\bar{\rho}$	\bar{J}	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
$e - 520(4)$	1	0	0'63	14	0'62	14	(0'89)	(14)	0'64	14
$e - 860(14)$	12	1	0'10	120	0'09	116	(0'06)	(196)	0'10	124
$e - 1040(3)$	3	0	0'16	11	0'20	10	0'12	11	0'15	10
$e - 2050(2b)^*$	2	$1/2$	-1	0'78	12	0'80	12	0'77	12	0'78

Die infolge ungünstiger Verhältnisse (Kornhäufung u. dgl.) weniger verlässlichen Werte sind rund geklammert; an der mit * bezeichneten Frequenz erfolgte die zur Mittelbildung notwendige Angleichung der Intensität der verschieden lang exponierten Aufnahmen.

2. Cyanchlorid $CICN$. Darstellung nach HANTZSCH und MAI¹). Das Produkt erstarrte bei -15° nur teilweise (Fp. des $CICN$ -6°). Offenbar hatte sich nebenbei auch HCN gebildet, da das benötigte Chlor (aus verdünnter Salzsäure und $KMnO_4$ hergestellt und nicht gereinigt) noch HCl enthielt, welches mit KCN die Cyanwasserstoffsäure ergibt. Der bei -15° nicht erstarrende Anteil wurde abgegossen und der kristallisierte Teil weiter durch zweimalige Destillation gereinigt. Kp.₇₆₀: $12'5^\circ$ bis $13'0^\circ$ (Lit. Kp.₇₆₀: $12'66^\circ$; $15'5^\circ$). Die Substanz wurde zuletzt ins RAMAN-Rohr destilliert und dieses nach dem Durchleiten von Stickstoff abgeschmolzen. Eine geringe Verunreinigung mit HCN war spektral nachweisbar (siehe Text).

Aufnahmen: Große Dispersion. Nr. 48, m. F., $t=47$; Nr. 49, o. F., $t=30$; Nr. 57, m. F., $t=53$; Nr. 58, o. F., $t=37$. Die Polarisationsaufnahmen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

¹) A. HANTZSCH und L. MAI, Ber. dtsch. chem. Ges. 28 (1895) 2471.

Tabelle 4. Polarisationsverhältnisse in $Cl \cdot C : N$.

$\Delta\nu$	Geschätzt		Mittel		Pl. 547; $t = 60$		Pl. 546; $t = 48$		Pl. 555; $t = 60$	
	i_{π}	i_{σ}	\bar{q}	J	q	J	q	J	q	J
$e - 399$	2	1	0'87	28	0'92	34	0'89	22	0'80	29
$e - 728^*$	8	0	0'20	33	0'18	33	0'20	33	0'21	33
$e - 808$	2	00	P	9	P	10	P	10	P	9
$e - 2212$	10	1—2	0'24	71	0'24	77	(0'24)	(65)	(0'14)	(74)

Herrn Dr. habil. L. KAHOVEC habe ich für die Darstellung und Reinigung der Substanzen, der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für die materielle Unterstützung der Arbeit zu danken.

(221. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 127: Stickstoffkörper XIX: Chinuclidin.

Von

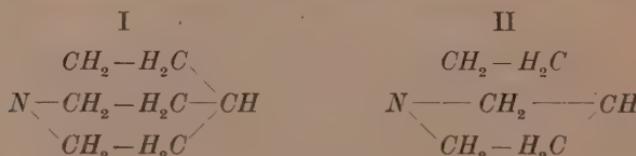
J. Wagner.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 41.)

Es werden die RAMAN-Spektren von Chinuclidin und Bicyclo-(1,2,2)-aza-1-heptan mitgeteilt. Weiter werden Frequenzformeln für das Valenzkraftmodell des Bicyclooctan (2,2,2) abgeleitet und versucht, damit die Frequenzen des Chinuclidins zu berechnen. Eine befriedigende Frequenzbeschreibung konnte nicht erhalten werden.

Herr V. PRELOG (Agram) hatte vor längerer Zeit die Liebenswürdigkeit, unserem Institut einige Gramm zweier in stereochemischer Hinsicht interessanter Substanzen¹⁾ zur RAMAN-Spektroskopierung zu überlassen. Es handelt sich um Chinuclidin (I) und Bicyclo-(1,2,2)-aza-1-heptan (II). Ersteres ist ein ungespanntes, letzteres ein gespanntes bicyclisches Amin. Die beiden hochschmelzenden Substanzen



(I: 276°, II: 285°, vgl. PRELOG, loc. cit.) wurden in unseren Festkörperapparaturen F_1 (Aufstrahlung, Hge -Erregung) und F_2 (Durchstrahlung, Hgk -Erregung) mehrfach aufgenommen; die zweitgenannte ohne Vorbehandlung, Chinuclidin jedoch vor und nach zweimaliger Sublimation im Wasservakuum. Beide Körper streuen schlecht, so daß trotz langer Expositionszeiten keine vollständigen Spektren erzielt werden konnten. Die niederen Frequenzen bis etwa 500 cm⁻¹ sind verdeckt.

I. Pl. F_1 389, $t = 69$; F_1 444, $t = 32$; F_1 445, $t = 61\frac{1}{2}$; F_2 126, $t = 49\frac{1}{2}$; F_2 179, $t = 32$; Sp s., Ugd m.; $n = 33$.

$\Delta\nu = 510 (1\frac{1}{2}) (k); 780 (1\frac{1}{2}) (k, e); 805 (3) (k, f, e); 872 (0) (e); 971 (2, dopp.?) (k, e); 1009 (1) (k, e); 1055 (2) (k, e); 1114 (1) (k, e); 1200$

¹⁾ Vgl. V. PRELOG, E. CERKOVNIKOV und G. USTRICEV, Liebigs Ann. Chem. 535 (1938) 37.

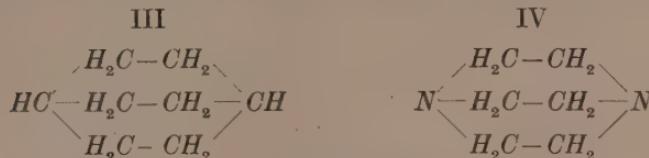
(0) (k, e); 1268 (0) (k, e); 1318 (0) (k, e); 1348 (0) (e); 1445 (3) (k, e); 2542 (00) (k); 2638 (00) (k); 2683 (00) (k); 2866 (10) (k, i, e); 2940 (14b) (k, i, e).

II. Pl. F_1 388, $t=55$; F_1 390, $t=104$; F_2 125, $t=24$; F_2 126, $t=53^{1/2}$, Sp s., Ugd m.; $n=23$.

$\Delta\nu = 878$ (4) (k, g, f, e); 920 (2) (k, e); 955 (3) (k, e); 1002 (0) (k, e); 1057 (0) (e); 1093 (1/2) (e); 1269 (1/2) (k, e); 1453 (2b) (k, e); 2640 (00) (k); 2875 (4b) (k, i); 2939 (6b) (k); 2965 (6b) (k, i, e).

Diskussion der Ergebnisse.

Zuerst sei der einfachere Fall der sehr ähnlichen hochsymmetrischen Systeme Bicyclooctan (2,2,2) (vgl. III) und Triäthylen-diamin [Bicyclo-(2,2,2)-diaza-1,4-octan] (vgl. IV) besprochen, deren Darstellung allerdings bisher noch nicht gelungen ist. Beiden kommt bei spannungsfreiem räumlichem Aufbau die Symmetrie D_{3h} zu.



Symmetrietabelle.

Typ	Symmetrieeigenschaften					Abzählung der Schwingungen				
	C_s^e	σ_x	σ_z	C_y	Auswahl	Kette	CH_2	CH	Θ	
A'_1	s	s	s	s	p	ia	ω_1	ω_2	ω_3	γ_1
A''_1	s	as	as	s	v	ia	ω_4	γ'_2	δ'_2	ν'_1
A'_2	s	as	s	as	v	ia	—	γ_2	δ'_2	ν'_2
A''_2	s	s	as	as	v	M_z	ω_5	ω_6	γ'_1	δ'_1
E'	e	e	s	e	dp	M_{\perp}	ω_7	ω_8	ω_9	2γ
E''	e	e	as	e	dp	ia	ω_{10}	ω_{11}	ω_{12}	$2\gamma'$

In Tabelle 1 sind die Symmetrieeigenschaften der zu III bzw. IV gehörigen Schwingungsformen angegeben, wobei im Falle IV die zur Methingruppe CH gehörigen Frequenzen (vorletzte Spalte) wegzulassen sind. Danach wären also für das RAMAN-Spektrum des Kohlenwasserstoffes III im Frequenzbereich um 2900 cm^{-1} zwei polarisierte und 4 depolarisierte Linien, im Frequenzbereich unter 1500 cm^{-1} 5 polarisierte und 16 depolarisierte Linien zu erwarten. Dabei finden die δ - und ν -Schwingungen der CH_2 -Gruppe in der Ebene dieser

Gruppe, die γ -Schwingungen senkrecht zu ihr statt. In der letzten Spalte sind die „Nullschwingungen“ angegeben.

Man kann noch einen Schritt weitergehen und eine wenigstens ungefähre Erwartung über die Höhe der Frequenzen aussprechen, indem man die Kettenfrequenzen aus den Formeln für ein einfaches Valenzkraftsystem berechnet und auf die γ - und δ -Frequenzen aus anderen Erfahrungen schließt. So ordneten kürzlich KOHLRAUSCH und WITTEK¹⁾, gestützt auf die Analyse der Methylenderivate²⁾, die CH_2 -Frequenzen im Cyclohexan in folgender Weise zu:

$$\delta'_2(CH) \text{ oder } \gamma'_2(CH) = 1028; \delta_2(CH) = 1156; \delta_1(CH) = 1344; \gamma_1(CH) = 1425; \delta'_1(CH) = 1443.$$

Was die Kettenfrequenzen anbelangt, so erhält man sie aus den folgenden für die vorliegenden Zwecke abgeleiteten Frequenzformeln:

$$\begin{aligned}
 m_2(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) &= f(1 + 2a \cos^2 \alpha) + 2f' + D(1 + 2a \sin^2 \alpha). \\
 m_2^2(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) &= fD(1 + 2a) + 2f'f(\sin^2 \alpha + 2a \cos^2 \alpha) \\
 &\quad + 2f'D(\cos^2 \alpha + 2a \sin^2 \alpha). \\
 m_1 m_2^2(n_1^2 n_2^2 n_3^2) &= 6ff'D. \\
 n_4^2 &= \Theta^3. \\
 m_2(n_5^2 + n_6^2) &= f(1 + 2a \cos^2 \alpha) + d'[1 + 4(1 + \cos \alpha) + 2a \sin^2 \alpha] \\
 &\quad + d_2(1 + 2a \sin^2 \alpha). \\
 m_2^2(n_5^2 n_6^2) &= (1 + 2a)[f d'(1 + 2 \cos \alpha)^2 + f d_2 + 4d d' \sin^2 \alpha]. \\
 m_2(n_7^2 + n_8^2 + n_9^2) &= f(1 + a \sin^2 \alpha) + 2f' + d'[1 + a \cos^2 \alpha] \\
 &\quad + d_1(1 + \cos^2 \alpha + a \sin^4 \alpha). \\
 m_2^2(n_7^2 n_8^2 + n_8^2 n_9^2 + n_9^2 n_7^2) &= (1 + a)[2ff' \sin^2 \alpha + fd' + 2f'd' \cos^2 \alpha] \\
 &\quad + fd_1(1 + \cos^2 \alpha + 2a \sin^2 \alpha) + 2f'd_1(1 + \cos^4 \alpha \\
 &\quad + a \sin^4 \alpha) + d'd_1[1 + a(1 + \cos^2 \alpha)]. \\
 m_2^3(n_7^2 n_8^2 n_9^2) &= (1 + 2a)[2ff'd_1 \sin^2 \alpha + fd'd_1 + 2f'd'd_1 \cos^2 \alpha]. \\
 m_2(n_{10}^2 + n_{11}^2 + n_{12}^2) &= f(1 + a \sin^2 \alpha) + d'[1 + 4(1 + \cos \alpha) + a \cos^2 \alpha] \\
 &\quad + d_1(1 + \cos^2 \alpha + a \sin^4 \alpha). \\
 m_2^2(n_{10}^2 n_{11}^2 + n_{11}^2 n_{12}^2 + n_{12}^2 n_{10}^2) &= fd'[(1 + 2 \cos \alpha)^2 + a(1 + 4 \sin^2 \alpha)] + fd_1[1 + \cos^2 \alpha \\
 &\quad + 2a \sin^2 \alpha] + d'd_1\{1 + 4(1 + \cos \alpha \\
 &\quad + \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha) + 2a[1 + (\cos \alpha + \sin^2 \alpha)^2]\}. \\
 m_2^3(n_{10}^2 n_{11}^2 n_{12}^2) &= fd'd_1[(1 + 2 \cos \alpha)^2 + 2a(1 + 2 \sin^2 \alpha)].
 \end{aligned}$$

Mit den Abkürzungen $a = \frac{3m_2}{2m_1}$; $D = \frac{12 \cos^2 \alpha}{1 + 3 \cos^2 \alpha} d + d'$; $d_1 = \frac{3}{1 + 3 \cos^2 \alpha} d$; $d_2 = \frac{12 \cos^2 \alpha}{1 + 3 \cos^2 \alpha} d$. Die Bedeutung von f , f' , d , d' , m_1 , m_2 ist aus Abb. 1

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK, Z. physik. Chem. (B) 48 (1941) 182. ²⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 69. ³⁾ Die Frequenz der „Antirotation“ wird Null, weil in dem verwendeten einfachen System keine Kräfte vorgesehen sind, die unendlich kleine Verdrehungen der beiden Systemhälfte gegeneinander behindern.

zu entnehmen, in der die eine Hälfte des zu σ_z symmetrischen Systems dargestellt ist. Zur Vereinfachung der Rechnung wurden die Entferungen $s=m_1m_2$ und $s'=m_2m_2$ einander gleichgesetzt.

Für den Kohlenwasserstoff III erhält man mit $f=f'=3.6 \cdot 10^5$ Dyn/cm, $d=d'=0.1 \cdot f$, $180-\alpha =$ Tetraederwinkel, also $\cos \alpha = 1/3$, $m_1=13(CH)$, $m_2=14(CH_2)$ die folgende Frequenzverteilung.

$$\begin{aligned} \omega_1 &= 686, \quad \omega_2 = 449, \quad \omega_3 = 1068, \quad \omega_4 = \Theta, \\ \omega_5 &= 740, \quad \omega_6 = 784, \quad \omega_7 = 407, \quad \omega_8 = 870, \\ \omega_9 &= 1145, \quad \omega_{10} = 275, \quad \omega_{11} = 479, \quad \omega_{12} = 1133. \end{aligned}$$

Geht man nun zum Amin I über, dem wegen Fehlens der Symmetrieebene σ_z nur mehr die Symmetrie C_{3v} zukommt, dann werden die Schwingungstypen A'_1 und A''_2 , A''_1 und A'_2 , E' und E'' bezüglich ihrer Symmetrieeigenschaften ununterscheidbar, und man erhält — mit nur mehr einer CH -Gruppe — die folgende Symmetrieaufteilung der Schwingungsformen:

Kette	CH_2	CH	Θ
$A_1, p \ M_z : \omega_1 \ \omega_2 \ \omega_3 \ \omega_5 \ \omega_8$	$2\gamma_1 \ 2\delta_1 \ 2\nu_1$	ν	T_z
$A_2, v \ ia : \omega_4$	$2\gamma_2 \ 2\delta_2 \ 2\nu_2$	—	R_z
$E, dp \ M_{\perp} : \omega_7 \ \omega_8 \ \omega_9 \ \omega_{10} \ \omega_{11} \ \omega_{12}$	$4\gamma \ 4\delta \ 4\nu$	δ	$T_{\perp} \ R_{\perp}$

Nun wird die modellmäßige Berechnung der Kettenfrequenzen, die in Gleichungen vom 5. und 6. Grad auftreten, weitaus zu mühsam. Man kann aber versuchen, ob sich nicht die für die Systeme III und IV abgeleiteten Frequenzformeln auch für I deshalb anwenden lassen, weil der Ersatz einer CH -Gruppe durch das N -Atom keine wesentliche Systemänderung darstellt. In der Hoffnung, daß dies zutreffe, wurde ja die Rechnung für die Modelle III bzw. IV durchgeführt. Diese Hoffnung erfüllte sich aber nicht, wie Abb. 2 zeigt, in der die

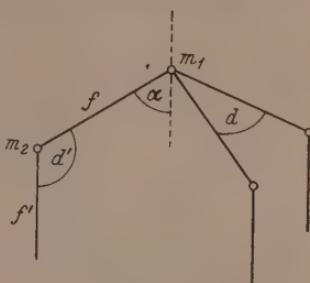


Abb. 1. Die im Valenzkraftsystem auftretenden Modellkonstanten.

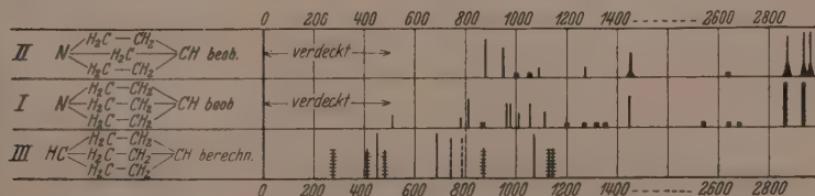


Abb. 2. RAMAN-Spektren für I und II, Erwartungsspektrum für III.

berechneten Frequenzen von III den an I beobachteten gegenübergestellt sind.

Offenbar bewirkt die Einführung des *N*-Atoms bzw. dreier *CN*-Bindungen eine merklich geänderte Frequenzverteilung. In der Tat führen Näherungsrechnungen, die an $HC(CH_3)_3$ und $N(CH_3)_3$ durchgeführt wurden¹⁾, zu dem Ergebnis, daß $f(C \cdot C) \sim 3'14$, $f(C \cdot N) \sim 3'80$, $d(C \cdot C \cdot C) \sim 0'45$, $d(CNC) \sim 0'41$, daß also $d/f(C \cdot C \cdot C) \sim 0'28$, $d/f(CNC) \sim 0'22$ ist. Die beiden Molekülhälften im Spektrum I werden also eine nicht unwesentliche Verschiedenheit ihres Kraftfeldes aufweisen, deren Wirkung sich durch ein für beide Hälften gleiches Kraftfeld anscheinend nicht beschreiben läßt.

Ich habe Herrn Dr. Ing. VLADO PRELOG (Agram) für die Überlassung der beiden Substanzen I und II, Herrn Dr. habil. L. KAHOVEC für ihre weitere Reinigung, der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für die materielle Unterstützung der Institutsarbeiten zu danken.

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien **145** (1936) 569. Mh. Chem. **68** (1936) 349.

Die Umwandlungen von H_2Se — $HDSe$ — D_2Se -Mischkristallen.

Von

A. Kruis.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 1. 41.)

Die calorimetrische Untersuchung von Mischkristallen des ternären Systems H_2Se , $HDSe$ und D_2Se ergibt: 1. Die Verschiebung der Umwandlungs- und Schmelztemperaturen beim Übergang von H_2Se zu D_2Se ist dem D -Gehalt des Mischkristalles proportional. Sie hängt nicht meßbar von der Verteilung der D -Atome auf die einzelnen Molekülsorten ab. 2. Die Umwandlungs- und Schmelzpunktschärfe ist bei den Mischungen annähernd dieselbe wie bei den reinen Komponenten H_2Se und D_2Se . Aus diesem Verhalten der Mischungen lassen sich die Umwandlungstemperaturen für reines $HDSe$ interpolieren. Es werden folgende Werte gefunden:

$HDSe$	Umwandlung III \rightarrow II	$87\cdot0^\circ$ abs.	Umwandlungsenergie
	Umwandlung II \rightarrow I	$173\cdot3_5^\circ$ abs.	$274\cdot5$ cal/Mol
	Schmelzpunkt I \rightarrow fl.	$206\cdot8_0^\circ$ abs.	$598\cdot4$ cal/Mol

Bei der Herstellung von Selenwasserstoff aus einem teilweise schweren Wasser mit Al_2Se_3 wurde eine beträchtliche Anreicherung des schweren Wasserstoffes im Aluminiumhydroxyd gefunden.

1. Aufgabenstellung.

Die vorliegende Arbeit soll einen experimentellen Beitrag zum Problem der Umwandlungen kondensierter Gase beisteuern. Wir stellten früher für Molekülgitter die Faustregel auf, daß die Umwandlungstemperaturen beim Ersatz des Wasserstoffes durch Deuterium um mehrere Grade erhöht werden, daß dagegen die Schmelzpunkte in geringerem Maße absinken. Diese Regel wurde aus dem thermischen Verhalten der Verbindungen H_2S , D_2S , H_2Se und D_2Se hergeleitet¹⁾. Sie wurde inzwischen auch an den Halogenwasserstoffen bestätigt gefunden²⁾. Auch bei den Methanen CH_4 und CD_4 trifft sie zu, wenn man die obere der beiden Umwandlungen des CD_4 bei $27\cdot10^\circ$ abs. der einzigen Umwandlung des CH_4 bei $20\cdot42^\circ$ abs. zuordnet. Diese Zuordnung regten calorimetrische Messungen an

¹⁾ A. KRUIS und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 156. Wegen des Verhaltens salzartiger Verbindungen vergleiche man K. CLUSIUS, A. KRUIS und W. SCHANZER, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938) 24. ²⁾ G. WOLF, Diss. München 1940.

CH_4 — CD_4 -Mischungen an¹⁾). Ebenso sprachen eigene Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop dafür²⁾. Sie zeigten nämlich, daß sich die genannten Umwandlungen kristallographisch gleich verhalten, daß dagegen die tiefere Umwandlung des CD_4 bei $22^{\circ}25'$ abs., die mit einer typischen Umkristallisation verbunden ist, beim CH_4 kein Analogon hat. Zu demselben Schluß führten ferner calorimetrische Messungen an CH_4 bei hohen Drucken. Bei Drucken über 800 kg/cm^2 werden an CH_4 zwei Umwandlungen beobachtet³⁾. Hier bildet also CH_4 wie CD_4 drei feste Phasen. Bei normalem Druck dagegen ist die Tieftemperaturphase III, wie eine Entropiebetrachtung lehrt, nicht mehr existenzfähig⁴⁾.

Von partiell-deuterierten Hydriden sind bis heute nur die Methane CH_3D und CD_2H_2 untersucht⁵⁾. Sie verhalten sich wie CD_4 , besitzen also wie dieses zwei Umwandlungen, deren Lage sich symbiotisch mit dem D-Gehalt verschiebt. Nach der früheren kinetischen Vorstellung vom Mechanismus der Umwandlungen, bei der man dem Trägheitsmoment der Moleküle eine besondere Bedeutung zuschrieb, überraschte dieser Befund. Hätte man doch für solche Mischmoleküle mit verschiedenen Trägheitsmomenten ein komplizierteres Verhalten erwartet. Offenbar sind die Trägheitsachsen der Moleküle für die Zahl der Umwandlungen nicht ausschlaggebend. So erschien die Frage interessant, ob sich andere Mischmoleküle ebenfalls ähnlich wie die Reinmoleküle verhalten. Von theoretisch-mathematischer Seite aus kommt man heute zwar zu einem besseren Verständnis des Umwandlungsmechanismus, jedoch ist man noch weit davon entfernt, etwa Zahl und Lage der Umwandlungen einer Verbindung voraussagen zu können⁶⁾.

Nun scheint aber zunächst die Untersuchung von Mischmolekülen mit nicht rein homöopolarer Wasserstoffbindung, wie z. B. bei HDS und $HDSe$ insofern auf Schwierigkeiten zu stoßen, als eine Reindarstellung mit den üblichen Hilfsmitteln infolge von Austauschreaktionen kaum möglich sein dürfte. Man könnte höchstens an eine Ab-

¹⁾ E. BARTHOLOMÉ, G. DRIKOS und A. EUCKEN, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 371. ²⁾ Siehe A. KRUIS, Z. Elektrochem. **45** (1939) 146, sowie K. CLUSIUS und L. POPP, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 63. ³⁾ O. N. TRAPEZNIKOWA und G. A. MILJUTIN, Nature **144** (1939) 632. ⁴⁾ A. FRANK und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 291. ⁵⁾ K. CLUSIUS und L. POPP, loc. cit. sowie unveröffentlichte Messungen von J. FREEMAN. ⁶⁾ K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 127.

trennung der gewünschten Moleküle nach dem Clusiuschen Trennrohrverfahren denken. Eine nähere Überlegung zeigt aber, daß auch ohne Reindarstellung dieser Verbindungen sich eine Kenntnis ihrer Umwandlungen ermöglichen lassen muß, wenn man Mischungen mit verschiedener Konzentration an Mischmolekülen untersucht. Einen gewissen Gehalt an Mischmolekülen kann man dabei über ein Austauschgleichgewicht, wie z. B. $H_2Se + D_2Se \rightleftharpoons 2 HDSe$, sich bilden lassen. Allerdings wird man dann über eine durch den Wert der Gleichgewichtskonstanten gegebene Konzentration nicht hinauskommen. Wird der denkbar einfachste Fall verwirklicht, daß das Verhalten der Umwandlungen von Gemischen nur vom *D*-Gehalt abhängt, dagegen von der Verteilung der *D*-Atome auf die Molekülsorten unabhängig ist, so kann man die thermischen Daten der interessierenden Moleküle durch Interpolation gewinnen. Wir haben zu diesem Zweck Messungen der spezifischen Wärme an Mischungen von Selen-Wasserstoffen angestellt. Dabei konnten wir uns wegen des einfachen Verhaltens der Mischkristalle mit drei Mischungen begnügen.

2. Darstellung der Mischungen.

Als Ausgangsmaterial dienten für zwei Mischungen die reinen Gase H_2Se und D_2Se , mit denen die früheren C_p -Messungen durchgeführt wurden. Sicherheitshalber haben wir sie vor dem Vermischen in einer der im hiesigen Institut üblichen Rektifikationskolonnen nochmals gereinigt¹⁾. Die aufgegebene Menge bestimmten wir in der üblichen Weise durch eine Druckmessung bei konstantem Volumen. Eine dritte Mischung sollte einen bestimmten *HDSe*-Gehalt besitzen. Dies hätten wir durch Zugabe von Wasser zu unserem Gasgemisch erreichen können, denn über die wässrige Lösung stellt sich das Austauschgleichgewicht zweifellos rasch ein. Wir schlugen aber diesen Weg nicht ein, sondern stellten die dritte Mischung aus Al_2Se_3 mit einem 49'4%igen schweren Wasser her. Zur Umsetzung gelangten 8'086 g des Wassers mit einem etwa vierfachen Überschuß an Al_2Se_3 . Der zum reinen Gas führende Arbeitsgang wurde schon früher beschrieben²⁾. Eine letzte Reinigung des Selenwasserstoffes in einer Rektifikationskolonne unterblieb, damit keine Verschiebung der isotopen Zusammensetzung eintreten konnte, wenn sie sich nicht schon bei der Umsetzung des Wassers mit dem Selenid eingeschaltet hatte.

¹⁾ Herrn A. FRANK danke ich für die Mithilfe bei der Rektifikation der Gase.

²⁾ A. KRUIS und K. CLUSIUS, loc. cit.

Nach der Auswertung der C_p -Messungen zeigte es sich auch, daß die Umwandlungstemperaturen vollständig herausfielen, wenn man den D -Gehalt des Selenwasserstoffes gleich dem des Ausgangswassers ansetzte. Diese Diskrepanz konnte nur in einer beträchtlichen Anreicherung des Deuteriums im Aluminiumhydroxyd ihre Ursache haben. Nach der Lage der Umwandlungspunkte durfte das Gas nur etwa 34 %ig sein.

Es mußte also der D -Gehalt des Gases bestimmt werden. Hiefür kamen z. B. folgende Analysenwege in Betracht. Man bestimmt entweder die Dichte des Gases mittels einer Gaswaage, oder man verbrennt den Selenwasserstoff vollständig zu Wasser und ermittelt dann dessen Dichte. Wegen der Gefahr einer Verschmutzung der Waage

durch das zersetzbare Gas wurde der zweite Weg eingeschlagen.

Die dabei verwendete Anordnung ist aus Abb. 1 zu ersehen. Der in Falle A einkondensierte Selenwasserstoff wurde mit einem CO_2 -Methylalkoholbad auf -80° gehalten, so daß er sich mit einem Dampfdruck von rund 110 mm mit dem auf 250° bis 300° geheizten Kupferoxyd umsetzen konnte. Hatte sich jeweils eine größere Menge an

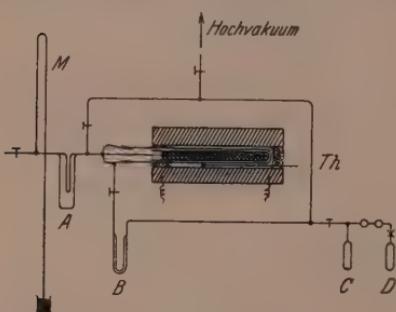


Abb. 1. Anordnung zur Analyse des Selenwasserstoffes.

Wasser gebildet, so wurde durch vorübergehendes Kühlen mit flüssiger Luft alles Wasser nach A zurückkondensiert. Am Manometer M ließ sich der Verbrauch an Selenwasserstoff verfolgen. Schließlich verblieben etwa 4 mm eines in flüssigem Stickstoff unkondensierbaren Gases. Dieses bestand vermutlich aus Wasserstoff, der sich durch Zersetzung des Selenwasserstoffes gebildet hatte, und aus Gasresten, die aus dem Kupferoxyd frei wurden. Die Menge war aber zu gering, um irgendwie Einfluß auf das Analysenergebnis zu haben. Das entstandene Wasser wurde noch einige Male zwischen den Fallen A und B hin- und herdestilliert. Die letzte Reinigung geschah durch Destillation von Ampulle C, in der sich einige Milligramm wasserfreien Natriumcarbonats befanden, nach Ampulle D. Tüpfelproben auf selenige Säure und Selenwasserstoff verließen negativ. Ebenso war das Wasser vollkommen geruchlos.

Die Dichtebestimmung mit einem 1-cm³-Pyknometer ergab einen D -Gehalt von 34.45 %, der so ausgezeichnet mit der Erwartung

übereinstimmte, daß wir zum Studium der Umwandlungen auf die Herstellung weiterer Mischungen verzichten konnten. Für den Selenwasserstoff können wir demnach folgende Zusammensetzung annehmen: ~ 42 Mol-% $HDSe$ und \sim je 29% D_2Se und H_2Se , wenn wir 3 als Wert für die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$ oder $H_2Se + D_2Se \rightleftharpoons 2HDSe$ setzen¹⁾.

Die Umsetzung des Wassers mit Al_2Se_3 ist von besonderem Interesse, da sie ein Beispiel einer „chemischen“ Trennung der Wasserstoffisotope darstellt. Nimmt man an, daß bei der Bildung des Selenwasserstoffes keine Nebenreaktionen erfolgen, so berechnet sich der Trennfaktor dieser Reaktion zu 1.85. Als Trennfaktor sei dabei der Verteilungsquotient $\frac{(V_H^D)_{Al\text{-Hydroxyd}}}{(V_H^D)_{Wasser}}$ verstanden. Eine ähnliche Verschiebung der Isotopenzusammensetzung wurde unlängst bei der Acetylenbildung aus Calciumcarbid und teilweise schwerem Wasser beobachtet²⁾. Auch hier geht der leichte Wasserstoff bevorzugt in die Gasphase, während der schwere Wasserstoff sich im entstehenden Calciumhydroxyd anreichert. Aus den Angaben der Autoren ergeben sich für den Trennfaktor $\frac{(V_H^D)_{Ca\text{-Hydroxyd}}}{(V_H^D)_{Wasser}}$ Werte zwischen 1.06 und 1.13 mit einem wahrscheinlichen Maximum bei einer D_2O -Konzentration des aufgegebenen Wassers von rund 50%. Damit verglichen erscheint der Wert des Trennfaktors für die Selenwasserstoffbildung ungewöhnlich hoch, selbst wenn wir für unser umgesetztes 49%iges Wasser einen maximalen Trennfaktor annehmen müssen. Wir möchten daher ausdrücklich den Wert 1.85 als vorläufig betrachten und werden gegebenenfalls bei einer später möglichen Nachprüfung darauf zurückkommen.

¹⁾ Für das Austauschgleichgewicht des Wassers findet man in der Literatur als Wert der Gleichgewichtskonstanten 3.3 angegeben (A. FARKAS, Light and heavy Hydrogen, Cambridge 1935, S. 181). Für die Selenwasserstoffe fehlen vorläufig zu einer Berechnung die nötigen Daten. Bei den homologen Schwefelwasserstoffen soll die Gleichgewichtskonstante den Wert 5 haben [T. JONES und A. SHERMAN, J. chem. Physics 5 (1937) 375, vgl. jedoch dazu die Kritik dieser Berechnungen von K. CLUSIUS, D. GRAFE und A. KRUIS, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 1]. Demzufolge könnte der $HDSe$ -Gehalt unserer Mischung noch etwas höher sein.

²⁾ L. H. REYERSON, O. JOHNSON und C. BEMMELS, J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 1594.

3. Die Molwärme der Mischungen.

Zur Messung diente dasselbe Vakuumcalorimeter, mit dem schon früher die reinen Komponenten untersucht wurden. Auf eine Messung der Umwandlungs- und Schmelzwärmern wurde verzichtet. Das Pt-Draht-Thermometer war inzwischen mit einem Sauerstoff-Dampfdruck-Thermometer und dem Krypton-Schmelzpunkt nachgeeicht worden. Zur weiteren Kontrolle wurden nach der Untersuchung der Mischungen nochmals die Umwandlungs- und Schmelztemperaturen der reinen Komponenten gemessen. Die Abweichungen von den früher ermittelten Temperaturen lagen durchweg innerhalb der Fehlgrenze von $0^{\circ}05$. Die einzelnen Ergebnisse sind in Tabelle 1 mitgeteilt. Mischung 1 hielten wir vor der zweiten Vermessung mittels eines Propanbades längere Zeit flüssig, damit Unterschiede in der Zusammensetzung und Durchmischung zum Vorschein kämen. Es zeigte sich jedoch innerhalb der Meßfehler keine Abweichung von Meßreihe I. Ob sich allerdings das Austauschgleichgewicht eingestellt hat, läßt sich noch nicht angeben.

Die Meßergebnisse lassen sich am besten an Hand der Abb. 2 und 3 überblicken. Man ersieht aus Abb. 2, daß alle Mischkristalle wie die reinen Komponenten zwei Umwandlungen aufweisen. Die Molwärmern verhalten sich in Temperaturgebieten, die genügend weit weg von den Umwandlungen liegen, annähernd additiv. Der Kurvenverlauf ist bei den verschiedenen D-Konzentrationen vollkommen analog, so ist die Breite der Umwandlung III \rightarrow II auch annähernd die gleiche¹⁾. Das Maximum der Molwärme liegt dabei unsymmetrisch mehr auf der Seite der tieferen Temperatur.

Die Schärfe der Umwandlung II \rightarrow I ist bei den Mischungen praktisch dieselbe, was Tabelle 2 aufzeigen soll. Unter Schärfe einer Phasenumwandlung wollen wir dabei mit K. CLUSIUS den Quotienten $S = T_u / \Delta T$ verstehen, wobei ΔT das Temperaturintervall bedeuten soll, innerhalb dessen sich die Umwandlung vollzieht. Wir müssen hierzu die beobachteten Intervalle auf 0 und 100% umgewandelter Phase extrapoliieren. Dies läßt sich aber nicht willkürfrei durchführen, so daß die Zahlen nur ein rohes Bild von der tatsächlichen Umwandlungsschärfe geben können.

Die Schmelzschärfe der Mischungen ist außerhalb der Fehlergrenze kaum geringer als die der Komponenten. Demnach kann die Schmelzlinse des ternären Systems $H_2Se - HDSe - D_2Se$ nur wenige

¹⁾ Erwartungsgemäß sollte die integrale Umwandlungswärme vom H_2Se zum D_2Se zunehmen.

Hundertstel Grad breit sein. Beim System H_2O — D_2O wurde dieselbe Größenordnung, nämlich $0'02^\circ$ gefunden¹⁾. Weitere Untersuchungen über den Einfluß der H — D -Isotopie auf die Schmelzehärfe liegen noch nicht vor. Doch kann man schon schließen, daß die Schmelzlinsen der H — D -Systeme allgemein sehr schmal sein müssen und

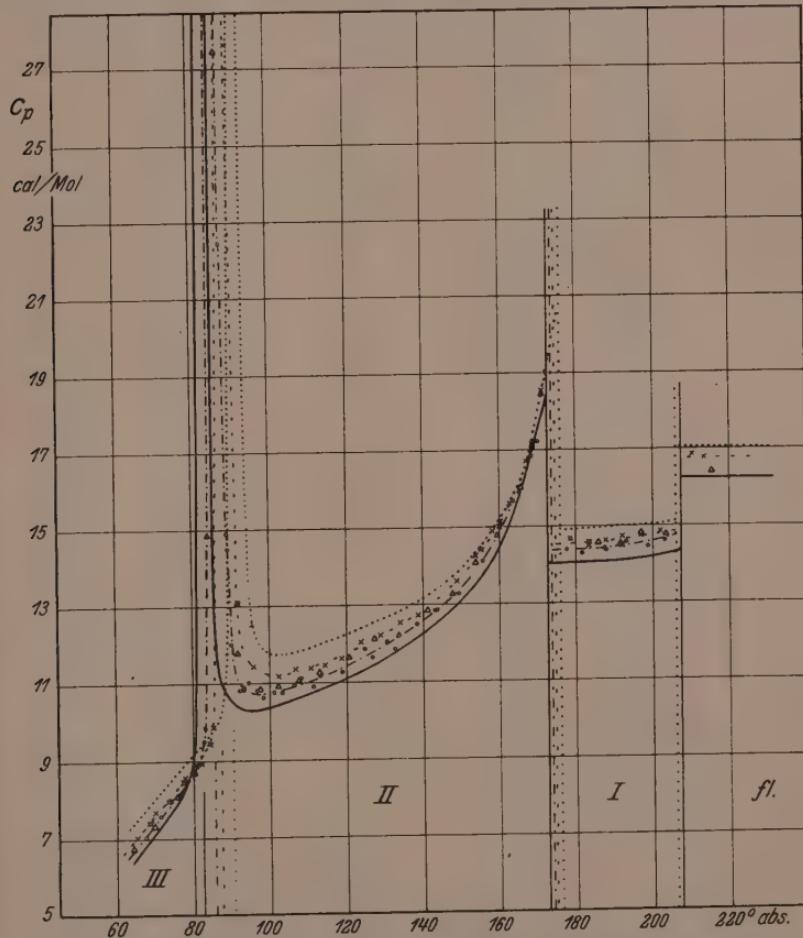


Abb. 2. Molwärme der reinen und gemischten Selenwasserstoffe.

— H_2Se . - · - - 32.82% D_2Se (○ Meßreihe I, • Meßreihe II).
 - - - 53.68% D_2Se (× Meßreihe III, □ Meßreihe IV).
 - · - - 99.6% D_2Se .

¹⁾ A. EUCKEN und K. SCHÄFER, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (Fachgruppe III)

daß dann der Einfluß der Isotopie der anderen Elemente auf die Schmelzschräfe noch geringer sein muß und sich daher der calorimetrischen Beobachtung meist entziehen wird. Wir möchten deshalb die an H_2Se und D_2Se festgestellte Schmelzschärfe nicht wie früher auf die Selenisotopie, sondern auf minimale Verunreinigungen zurückführen. Zu diesem Schluß kommt auch K. CLUSIUS auf Grund exakter Bestimmungen der Schmelzschräfe mit Hilfe von Tripelpunktsdruckmessungen¹⁾. Letztere Methode ist zweifellos der Messung der Schmelzschräfe im Calorimeter überlegen²⁾.

Tabelle 1. Molwärmen der Selenwasserstoff-Gemische.
Mischung 1 durch Vermischung der Gase hergestellt: 32·82 Mol-% D_2Se .
II Mischung 3·5 Tage lang flüssig bei 230° abs. gehalten.

Meßreihe	T_m abs.	C_p	Meßreihe	T_m abs.	C_p
I	67·6 ₄	7·03 ₀	II	124·8 ₁	11·8 ₉
I	72·3 ₆	7·57 ₇	I	126·7 ₄	(11·6 ₆)
I	76·9 ₀	8·15 ₄	II	130·5 ₄	12·0 ₇
I	80·1 ₃	8·69 ₄	I	132·6 ₀	(11·8 ₇)
II	82·6 ₉	9·51 ₂	I	138·4 ₄	12·5 ₅
I	83·1 ₉	9·85 ₁	II	143·1 ₇	12·8 ₇
Umwandlungsgebiet: 83° bis 88°			I	143·8 ₈	12·8 ₈
C_p -Maximum bei 85·6 ₄ ° abs.			I	149·4 ₈	13·3 ₀
Meßreihe I: 85·6 ₅ °; Meßreihe II: 85·6 ₄ °			I	155·7 ₇	14·1 ₅
I	88·9 ₈	14·9 ₂	I	160·4 ₃	15·1 ₀
II	89·3 ₂	14·5 ₈	I	165·3 ₄	15·9 ₂
I	89·9 ₀	12·0 ₈	I	168·6 ₃	16·8 ₈
I	92·0 ₉	10·8 ₄	I	170·3 ₈	17·2 ₅
II	93·1 ₅	10·8 ₅	I	172·4 ₂	19·0 ₆
			Umwandlungspunkt bei 173·7 ₄ ° abs.		
I	93·2 ₂	10·9 ₈	Meßreihe I: 173·7 ₀ ° abs.		
I	94·3 ₂	11·0 ₄	Meßreihe II: 173·7 ₁ ° abs.		
I	96·6 ₈	10·8 ₄	I	177·6 ₀	14·4 ₂
II	98·1 ₈	10·6 ₅	II	182·8 ₈	14·3 ₉
I	101·0 ₇	10·7 ₉	II	188·0 ₇	14·4 ₀
II	103·2 ₂	10·7 ₆	II	193·1 ₉	14·6 ₁
I	106·4 ₀	10·9 ₆	II	198·9 ₂	14·4 ₈
II	108·3 ₀	11·1 ₄	II	203·5 ₄	14·6 ₄
I	111·4 ₃	10·9 ₁	Meßreihe 2: Schmelzpunkt 207·0 ₁ °		
II	113·1 ₂	11·2 ₁	Molzahl von Reihe I und II = 0·1394 ₉		
II	118·8 ₉	11·2 ₉			

¹⁾ Die Arbeit wird demnächst veröffentlicht werden. ²⁾ Wenn auch die in Tabelle 2 angegebene Umwandlungs- und Schmelzschräfe nicht als genau angesehen werden darf, so gewinnt man doch den Eindruck, daß der Betrag von S bei der 34·5% igen Mischung und selbst bei H_2Se sowie D_2Se kleiner ist als bei den beiden anderen Gemischen, die aus den sorgfältiger gereinigten Gasen hergestellt wurden (vgl. Abschnitt 2). Dies spricht auch für die obige Vermutung von Verunreinigungen. Mit der geringeren Reinheit der 34·5% igen Mischung mag auch der Umstand zusammenhängen, daß die zugehörigen Umwandlungspunkte rund 0·05° tiefer liegen als man nach der Lage der übrigen Punkte erwarten würde (vgl. Abb. 3).

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Mischung 2: D_2Se wurde auf Mischung 1 aufkondensiert und 4 Tage flüssig gehalten. 53·68 Mol-% D_2Se . IV, verdampfte Mischung nochmals einkondensiert.

Meßreihe	T_m abs.	C_p	Meßreihe	T_m abs.	C_p			
III	65·3 ₈	7·03 ₀	IV	150·2 ₃	13·7 ₂			
IV	68·6 ₀	7·40 ₈	III	153·7 ₉	14·2 ₆			
III	69·9 ₅	7·58 ₄	IV	155·3 ₈	14·4 ₅			
IV	73·5 ₇	7·96 ₁	III	158·2 ₉	14·8 ₉			
III	74·1 ₅	7·97 ₆	IV	160·1 ₈	15·0 ₄			
IV	77·3 ₈	8·44 ₈	III	162·5 ₇	15·6 ₁			
III	77·8 ₄	8·57 ₄	IV	164·6 ₉	15·6 ₉			
IV	80·8 ₅	8·89 ₇	III	167·1 ₅	16·7 ₁			
III	82·2 ₁	8·93 ₃	IV	168·9 ₈	17·1 ₂			
IV	84·5 ₂	9·45 ₀	III	171·1 ₂	18·5 ₄			
III	85·1 ₄	9·85 ₅	Umwandlungspunkt bei 174·4 ₉ ° abs.					
Umwandlungsgebiet: 85·0° bis 89° abs.								
C_p -Maximum bei 87·3 ₀ ° abs.								
Meßreihe III: 87·3 ₀ °								
Meßreihe IV: 87·3 ₁ °								
III	89·2 ₆	27·6 ₃	IV	178·8 ₀	14·7 ₁			
IV	89·3 ₇	26·1 ₃	IV	183·0 ₂	14·6 ₉			
IV	91·5 ₈	13·1 ₁	III	183·4 ₀	14·4 ₈			
III	91·8 ₆	13·0 ₈	III	187·5 ₈	14·6 ₂			
III	95·7 ₄	11·4 ₅	IV	187·6 ₉	14·4 ₄			
III	102·3 ₈	11·1 ₉	IV	192·0 ₀	14·5 ₁			
III	106·5 ₉	11·3 ₇	III	192·5 ₂	14·7 ₄			
III	110·6 ₆	11·3 ₉	IV	196·5 ₃	14·4 ₄			
III	114·5 ₁	11·4 ₇	III	197·0 ₄	14·7 ₆			
III	118·8 ₄	11·6 ₃	IV	200·6 ₈	14·5 ₄			
III	123·7 ₅	12·0 ₆	III	202·0 ₇	14·8 ₈			
III	128·9 ₅	12·2 ₄	Schmelzpunkt: 206·7 ₀ ° abs.					
III	133·9 ₆	12·5 ₅	Meßreihe III:	206·7 ₃ ° abs.				
III	138·7 ₂	12·7 ₄	Meßreihe IV:	206·8 ₂ ° abs.				
III	143·8 ₂	(13·7) ₆	IV	210·0 ₄	16·8 ₆			
III	148·7 ₅	13·6 ₁	IV	213·5 ₄	16·7 ₈			
Molzahl: Reihe III = 0·2023 ₁								
Reihe IV = 0·2013 ₃								

Mischung 3: aus Al_2Se_3 und 49·4%igem Wasser hergestellt, 34·4₅ Mol-% Deuterium. Gleich nach der Reindarstellung gemessen.

T_m abs.	C_p	T_m abs.	C_p	T_m abs.	C_p
64·2 ₉	6·74 ₈	107·3 ₇	11·0 ₇	Umwandlungspunkt	
69·7 ₂	7·30 ₄	112·9 ₁	11·2 ₇	bei 173·7 ₅ ° abs.	
75·8 ₂	8·05 ₅	120·4 ₅	11·6 ₆	185·8 ₅	14·5 ₇
80·0 ₉	8·68 ₅	127·1 ₃	12·1 ₄	191·4 ₆	14·5 ₁
83·9 ₉	14·8 ₈	133·5 ₄	12·2 ₁	196·9 ₆	14·8 ₂
Umwandlungsgebiet:		141·0 ₁	12·8 ₅	203·4 ₀	14·7 ₉
84° bis 86° abs.		147·6 ₆	13·2 ₇	Schmelzpunkt bei	
C_p -Maximum 85·7° abs.		153·7 ₁	14·0 ₈	206·9 ₅ ° abs.	
86·3 ₆	27·4 ₈	159·5 ₄	14·7 ₈	215·3 ₉	16·4 ₀
91·5 ₇	11·7 ₈	165·4 ₇	16·0 ₁	Einkondensierte Mol-	
97·3 ₆	10·8 ₅	170·8 ₆	18·4 ₆	menge = 0·1480 ₈	
102·1 ₅	10·9 ₃				

Tabelle 2. Umwandlungs- und Schmelzschräfte.
Umwandlung II → I.

$H_2Se^1)$		32·8% D_2Se Meßreihe I			34·5% D_2Se		
% umgew. Phase	T	% umgew. Phase	T	% umgew. Phase	T		
9·0	172·53 ₀	15·7	173·77 ₀	56·9	173·75 ₀		
37·8	172·54 ₃	40·9	173·77 ₀	75·2	173·75 ₀		
67·8	172·55 ₂	57·9	173·77 ₀				
	$\Delta T = 0'02^{\circ}$	75·1	173·78 ₃				
	$T_u = 172\cdot5^{\circ}$	92·5	173·77 ₉				
	$S \sim 5000$			$\Delta T = 0'00^{\circ}$			
				$T_u = 173\cdot7^{\circ}$			
				$S \sim 15000$			

53·7 % D_2Se				99·6 %iges D_2Se ¹⁾	
Meßreihe III		Meßreihe IV			
% umgew. Phase	T	% umgew. Phase	T	% umgew. Phase	T
1·6	174·47 ₀	4·5	174·51 ₉	26·2	176·01 ₆
12·9	174·47 ₀	27·0	174·51 ₉	62·0	176·01 ₇
35·5	174·47 ₀	52·5	174·51 ₉	98·0	176·03 ₁
58·1	174·47 ₂	75·5	174·52 ₄		
74·7	174·47 ₉				
$\Delta T =$	$0^{\circ}00'_{\circ}$		$\Delta T =$	$0^{\circ}00'_{\circ}$	$\Delta T = 0^{\circ}01'_{\circ}$
$T_u = 174^{\circ}47_{\circ}$			$T_u = 174^{\circ}52_{\circ}$		$T_u = 176^{\circ}0^{\circ}_{\circ}$
$S \sim 15000$			$S \sim 21000$		$S \sim 8000$

Schmelzpunkt

H_3Se 2)		32·8% D_2Se	
$\Delta T = 0\cdot01_s^\circ$		Meßreihe II	
$T_e = 207\cdot4_s^\circ$	$S \sim 8500$	% geschmol- zener Phase	T
99·6% iges D_2Se 2)			
$\Delta T = 0\cdot01_s^\circ$		7·7	206·99 ₀
$T_e = 206\cdot2_s^\circ$		19·0	207·00 ₉
$S \sim 8500$		31·0	207·01 ₂
		49·3	207·01 ₇
		64·7	207·02 ₅
		79·4	207·02 ₆
			$\Delta T = 0\cdot03^\circ$
			$T_e = 207\cdot0_1$
			$S \sim 5000$

¹⁾ Nach früheren Messungen von A. KRUIS, K. CLUSIUS, loc. cit., S. 162.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

34·5 % D_2Se		53·7 % D_2Se			
% geschmol- zener Phase	T	Meßreihe III		Meßreihe IV	
		% geschmol- zener Phase	T	% geschmol- zener Phase	T
16·9	206·94 ₀	1·0	206·72 ₀	4·4	206·81 ₅
40·2	206·95 ₆	13·2	206·73 ₀	20·9	206·82 ₀
65·5	206·97 ₁	28·3	206·73 ₂	52·5	206·81 ₇
		43·7	206·73 ₂	73·8	206·81 ₉
	$\Delta T = 0\cdot03^{\circ}$	59·3	206·73 ₀	89·8	$\Delta T = 0\cdot00^{\circ}$
	$T_e = 206\cdot9^{\circ}$	74·8	206·73 ₂		$T_e = 206\cdot8^{\circ}$
	$S \sim 3500$	85·3	206·74 ₅		$S \sim 35000$
			$\Delta T = 0\cdot02^{\circ}$		
			$T_e = 206\cdot7^{\circ}$		
			$S \sim 7000$		

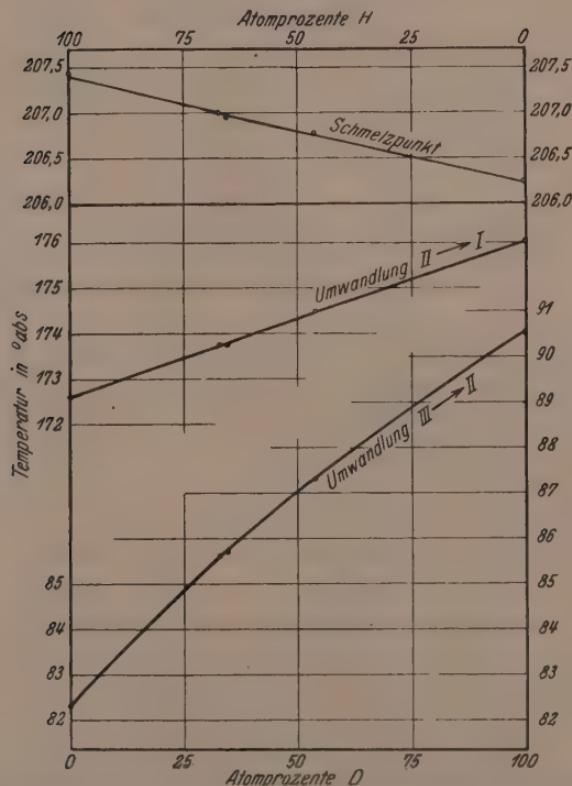


Abb. 3. Umwandlungstemperaturen der Selenwasserstoffmischkristalle in Abhängigkeit vom D-Gehalt.

Der Zusammenhang zwischen Lage der Umwandlungen und Schmelzpunkte mit dem *D*-Gehalt wird durch Abb. 3 besonders verdeutlicht. Man entnimmt daraus, daß die Umwandlungstemperaturen synkret mit dem *D*-Gehalt ansteigen, daß dagegen der Schmelzpunkt damit absinkt. Die Kurve für die Umwandlung III → II gibt die Lage der Temperaturen maximaler Molwärme wieder. Sie ist am stärksten durchgekrümmt. Doch beträgt ihre Durchbiegung maximal nur 0°6'. Die Durchkrümmung der Linie für die Umwandlung II → I ist dagegen nur gering. Die Abweichung der Schmelzpunkte von einer geraden Verbindung liegt schon innerhalb der Fehlergrenze, was der großgewählte Maßstab deutlich zeigt. Besonders hervorgehoben sei, daß Mischung 3, die ja auf andere Weise hergestellt wurde, sich nicht über die Größe der Meßfehler heraushebt¹⁾.

Bedenkt man, daß Mischung 3 mindestens 40% HDSe enthält, so ergibt sich, daß die Lage der Umwandlungs- und Schmelzpunkte nur vom *D*-Gehalt abhängt und nicht von der Verteilung des Deuteriums auf die verschiedenen Molekülsorten. Daraus muß man schließen, daß reines HDSe kein komplizierteres Umwandlungsspektrum aufweisen kann, sondern wie H_2Se bzw. D_2Se zwei Umwandlungen von gleichem Charakter besitzt. Die Umwandlungstemperaturen dürfen durch Interpolation gewonnen werden. Da ferner der Unterschied in den Energien und Entropien für den Übergang II → I und I → flüssig bei den reinen Komponenten H_2Se und D_2Se nur gering ist, scheint auch hiefür eine Interpolation berechtigt zu sein. Dasselbe gilt auch für die Tripelpunktsdrucke, da ja die Schmelzpunkte einen praktisch linearen Verlauf zeigen und verhältnismäßig hoch liegen. Wir finden so für reines HDSe folgende thermischen und calorischen Daten:

	Umwandlungstemperatur	Umwandlungsenergie
HDSe	III → II 87°0' abs. (C_p -Maximum)	
	II → I 174°3 ₅ ' abs.	274° ₅ cal/Mol
	I → flüss. 206°8 ₀ ' abs.	598° ₄ cal/Mol
Tripelpunktsdruck $\sim 199^{\circ}_4$ mm.		

Von einer Interpolation der Umwandlungsenergie III → II möchten wir absehen, weil sich hierbei Fehler über mehrere Prozente durchaus ergeben können. Auch eine graphische Integration der C_p -T-Kurven

¹⁾ Vgl. Anm. 2, S. 328.

im Umwandlungsgebiet erscheint zu unsicher, da z. B. zwischen Meßreihe I und II eine mit dem Erwärmungsintervall zusammenhängende starke Streuung beobachtet wurde.

Verallgemeinern wir den Befund an den Selenwasserstoffen, so können wir analoge Verhältnisse immer dann erwarten, wenn die Hydride und vollsubstituierten Deuteride die gleiche Anzahl von Umwandlungen besitzen¹⁾. Diese Umwandlungen sind dann auch gleichartig. Das ist z. B. bei den Schwefelwasserstoffen der Fall. Die Kurven für die Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen vom *D*-Gehalt werden mehr oder weniger durchgekrümmt sein. Doch wird die Abweichung von der strengen Proportionalität um so geringer sein, je höher die betreffenden Temperaturen liegen, je weniger sich also Nullpunktseffekte bemerkbar machen können. So ist für *HDS* dasselbe Umwandlungssystem wie für *H₂S* und *D₂S* anzunehmen, für das sich folgende Daten ermitteln lassen:

	Umwandlungstemperatur	Umwandlungsenergie
<i>HDS</i>	III → II 105°8' abs.	
	II → I 129°6' abs.	116° ₅ cal/Mol
	I → flüss. 187°4' abs.	567 cal/Mol

Trielpunktsdruck $\sim 168\frac{1}{3}$ mm.

Die Temperaturen sind allerdings um wenige Zehntel Grad unsicher, da man über die Durchkrümmung der *T*-Konzentrationskurven nichts vorhersagen kann.

Komplizierter werden die Verhältnisse sein, wenn Hydride und Deuteride eine verschiedene Anzahl von Umwandlungen aufweisen. Man kann dann von vornherein ein analoges Verhalten nur für die beiden Stoffen gemeinsame gleichartige Umwandlung erwarten, während eine andere Umwandlung von einer gewissen Konzentration ab ausbleiben muß. Hiefür sind die Methane ein schon untersuchtes Beispiel. Stellen wir also die Messungen an *CH₄*-*CD₄*-Gemischen von EUCKEN und Mitarbeitern den in unserem Institut an reinen Mischmolekülen gefundenen Werten gegenüber! Dazu diene Abb. 4. Die Umwandlung III → II bleibt bei Mischungen unterhalb 15% *CD₄* aus. Zudem ist die Kurve stark durchgekrümmt. Die Umwandlung II → I

¹⁾ Ein Schluß auf das Verhalten höherer Homologer, wie z. B. vom Schwefel- und Selenwasserstoff auf den Tellurwasserstoff, erscheint dagegen unsicher. Ist es doch möglich, daß dieser infolge der „Weichheit“ seines Moleküls ein komplizierteres Umwandlungsspektrum wie seine Homologen besitzt.

zeigt dasselbe Verhalten wie die beiden Umwandlungen der Selenwasserstoffe. Die Durchbiegung der Kurve beträgt kaum $0^{\circ}2$. Ebenso lassen sich die Temperaturpunkte für die Umwandlung II \rightarrow I bei reinem CH_3D , CH_2D_2 und CD_4 durch eine Gerade verbinden. Allerdings liegen die Mischungen durchweg beträchtlich tiefer als die reinen Stoffe. Bedenkt man aber, daß es sich um verschiedene Präparate handelt, die mit verschiedenen Thermo metern gemessen wurden — bei CD_4 allein betragen die Differenzen schon bis $0^{\circ}35$ — so wird man zu dem Schluß geführt, daß die Abweichungen zumindest bei der oberen Umwandlung tatsächlich kleiner sind. Geringe Unterschiede könnten allerdings davon her röhren, daß in den Methanmischungen keine Mischmoleküle enthalten waren. Größere Unterschiede mögen selbst bei der oberen Umwandlung in dem Bereich 0 bis 30% in

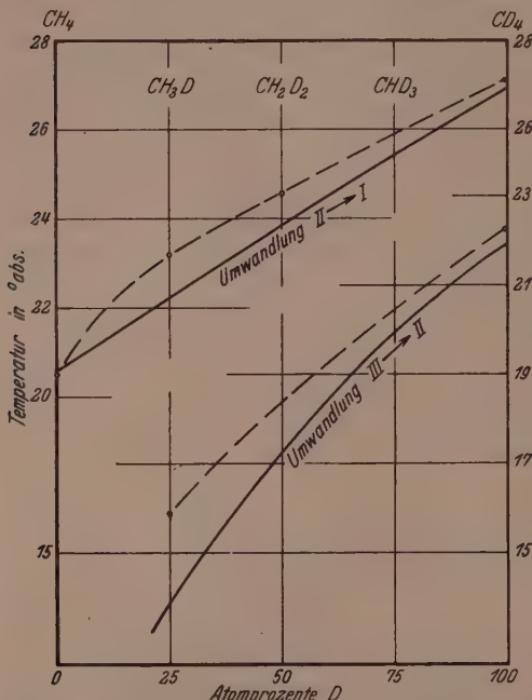


Abb. 4. Umwandlungstemperaturen der reinen Methane und der Methanmischkristalle in Abhängigkeit vom D-Gehalt.

- $CH_4 - CD_4$ -Mischungen nach E. BARTHOLOMÉ, G. DRIKOS und A. EUCKEN.
 ○ Reine Stoffe nach Messungen von A. FRANK und K. WEIGAND im hiesigen Institut¹⁾.

folge des abnormalen Verhaltens des CH_4 erhalten bleiben.

Abschließend kann man sagen, daß bei Kenntnis der Umwandlungen der Hydride und persubstituierten Deuteride das Umwandlungsspektrum der Mischmoleküle keine Besonderheiten bringen kann. So wird CD_3H zwei Umwandlungen bei $20^{\circ}4_5$ und $25^{\circ}9_0$ abs. be-

¹⁾ Die Umwandlungstemperatur III \rightarrow II liegt bei CH_2D_2 zur Zeit noch nicht genau fest.

sitzen. Der tiefere Grund für das beobachtete Verhalten liegt darin, daß bei Umwandlungen dieser Art das einzelne Molekül mit seinen Eigenschaften, wie z. B. seinen Trägheitsmomenten, nur von untergeordneter Bedeutung ist. Für den Umwandlungsprozeß sind vielmehr größere Molekülbereiche maßgebend. In diesen Bereichen kommt es nur auf den mittleren D -Gehalt und damit letzten Endes auf die Dichte an, mit der das innere Potential symmetrisch ansteigt, ähnlich wie mit Erhöhung des äußeren Druckes. Dabei ist es offenbar gleichgültig, ob das Deuterium statistisch verteilt oder in bestimmten Molekülen mit bestimmter Lage im Gitter eingebaut ist. Zu diesem Schluß führten schon die genannten Messungen von EUCKEN und Mitarbeitern an den Methanmischungen sowie Untersuchungen im hiesigen Institut¹⁾. Es dürfte besonders interessant sein, inwieweit das thermische Verhalten des Gitters auf Unterschiede in der Verteilung der D -Atome überhaupt noch ansprechen kann. Eine Nachprüfung einiger Methanmischungen wäre von diesem Gesichtspunkt aus wünschenswert.

Herrn Professor Dr. K. CLUSIUS danke ich für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit.

¹⁾ K. CLUSIUS, L. POPP und A. FRANK, Physica IV, 10 (1937) 1105 sowie K. CLUSIUS und K. WEIGAND, Z. Elektrochem. 44 (1938) 674.

München, Physikalisch-chemisches Institut an der Universität
(im Wehrmachtsurlaub).

Autorenregister von Band 48.

- BODENSTEIN, Abschlußarbeiten am Chlorknallgas. II. Die Rolle der Reaktion $H + HCl \rightarrow H_2 + Cl$. (Nach Versuchen von LUDWIG Freiherrn v. MÜFFLING, ALFRED SOMMER und SUREN KHODSCHAIAN) 239.
- und LAUNER, Abschlußarbeiten am Chlorknallgas. III. Die Kettenabbrüche in sauerstoffhaltigen Gasen 268.
- BRADACS und KAHOVEC, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 121: Butadien, homogen und in Lösung 63.
- CLUSIUS siehe DICKEL.
- DICKEL und CLUSIUS, Das Trennrohr. III. Gewinnung von je 2·5 l der reinen Isotope ^{22}Ne und ^{20}Ne 50.
- FINCKH siehe KORTÜM.
- FÖRSTER, Quantenmechanische Rechnungen zur Theorie der organischen Farbstoffe. II. 12.
- FRAHM, Über den osmotischen Druck. II. 119.
- FREDENHAGEN, Der Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina flüssiger Stoffe auf die Dampfdruckkurven ihrer binären Gemische. Erwiderung auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Herrn HERMANN FRAHM 219.
- GÄBLER siehe WEYGAND.
- GAUDITZ, Über sterische Hinderung 228.
- HAUFFE, Die elektrische Leitfähigkeit der Uranoxyde 124.
- HERTEL und SCHINZEL, Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Azomethin ($-CH=N-$) und Azomethinvinylen ($-CH=CH-CH=N-$). (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. IV) 289.
- VAN ITTERBEEK und VEREYCKEN, Messungen über die VAN DER WAALSSCHE Adsorption von Gasen (N_2 , Ar, CO, CH_4 , H_2O , D_2O usw.) an Glasplatten 131.
- KAHOVEC und KOHLRAUSCH, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 120: Rotations-Isomerie X: Halogensubstituierte Butane 7.
- und WASZMUTH, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 122: Beiträge zur Frage der Assoziation des Formamids 70.
- und WAGNER, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 125: Chlortrifluormethan 188.
- siehe BRADACS.
- KAISCHEW, Über die elementaren Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge an Kristalloberflächen und über die Gleichgewichtsbedingungen endlicher Kristalle 82.
- KOHLRAUSCH und WITTEK, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 124: Cyclohexan und Oxalylchlorid 177.
- siehe KAHOVEC.
- KORDES, Ionenradien und periodisches System. II. Mitteilung: Berechnung der Ionenradien mit Hilfe atomphysikalischer Größen 91.

- KORTÜM und FINCKH, Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. IV. Die Lichtabsorption einfacher Stickstoff-Sauerstoff-Säuren und ihrer Salze 32.
- KRUIS, Die Umwandlungen von H_2Se — $HDSe$ — D_2Se -Mischkristallen 321.
- LAUNER siehe BODENSTEIN.
- LINKE, Über die Brechungsexponenten von PF_5 und OsO_4 und die Dielektrizitätskonstanten von OsO_4 , SF_6 , SeF_6 und TeF_6 193.
- RÖTGER, Berechnung der Relaxationskonstanten aus Dehnungsversuchen an Natron-Silicatgläsern nach Messungen von TAYLOR und DEAR 108.
- SCHINZEL siehe HERTEL.
- SCHUMACHER siehe STAUFF.
- SMEKAL, Zur Mehrstufigkeit des Einfriervorganges der Silicatgläser 114.
- STAUFF und SCHUMACHER, Die photochemische durch Brom sensibilisierte Oxydation von Chloral 154.
- UEBERREITER, Über Cellulose und ihre Derivate als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur 197.
- VEREYCKEN siehe VAN ITTERBEEK.
- WAGNER, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 126: Kohlenoxysulfid und Cyan-chlorid 309.
- Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 127: Stickstoffkörper XIX: Chinuclidin 316.
- siehe KAHOVEC.
- WASZMUTH siehe KAHOVEC.
- WEYGAND und GABLER, Deutung der Klär- und Umwandlungspunkts-Regelmäßigkeiten in homologen Reihen von kristallin-flüssigen Substanzen. 2. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten 148.
- WITTEK, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 119: Tetrachloräthylen 1.
- siehe KOHLRAUSCH.

Sachregister zu Band 43–48.

Jahreszahlen:

1939: Band 43 bis Band 45, Heft 1 und 2. 1940: Band 45, Heft 3—6 bis Band 48, Heft 1 und 2. 1941: Band 48 Heft 3—6.

- Absorptions-Isobaren und -Isothermen von überschüssigem S in $\alpha\text{-Ag}_2S$ (*Reinhold und Schmitt*). **44**, 85.
- — — von Ag_2S (dieselben). **44**, 87f.
- Absorptionsmaxima von Cyanin, Iso- und Pseudocyanin (*Förster*). **48**, 16.
- Absorptionsspektren des Permanganat-, Chromat-, Vanadat- und Manganations in Kristallen (*Teltow*). **43**, 198.
- , Berichtigung (*Teltow*). **44**, 74.
- einiger Benzolderivate im nahen Ultraroten bei großen Schichtdicken (*Rumpf und Mecke*). **44**, 299.
- organischer Stoffe in Phosphorsäure und in Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen (*Bandow*). **45**, 156.
- Absorptionsspektren, vollständige Analyse I: Physikalisch-chemische Eigenschaften der chromophoren Gruppen Vinylen und Divinylen (*Hertel und Lührmann*) **44**, 261.
- — — II: Chromophore Gruppe Nitrosobenzol (*Hertel und Lebok*). **47**, 315.
- — — IV: Physikalisch-chemische Eigenschaften der chromophoren Gruppen Azomethin und Azomethinvinylen (*Hertel und Schinzel*). **48**, 289.
- Absorptionsspektrum, lineares, des Bichromations (*Teltow*). **43**, 375.
- Abtrennungsvorgänge, elementare, an Kristalloberflächen und die Gleichgewichtsbedingungen endlicher Kristalle (*Kaischew*). **48**, 82.
- Acceptovariabilität der Bindung (*Hertel und Schinzel*). **48**, 290.
- Acetalbildung, Gleichgewichtslage (*Gauditz*). **48**, 230ff.
- Acetaldehyd, Absorptionsspektren in H_2SO_4 (*Bandow*). **45**, 159.
- Acetamid, Raman-Spektrum (*Reitz und Wagner*). **43**, 341, 343, 345, 353.
- — (*Kohlrausch und Seka*). **43**, 355.
- Acetamid → Thioacetamid, Modell- und Molekülspektren für den Übergang (*Kohlrausch und Wagner*). **45**, 232.
- Acetimidoäthylester, Raman-Spektrum (*Kohlrausch und Seka*). **43**, 359.
- Aceton, Adsorption an Glas (*van Itterbeek und Vereycken*). **48**, 140f.
- Viscositätskoeffizient (*Harms*). **44**, 26.
- Aceton—Chloroform, Dampfdrucke, Mischungswärmen (*Fredenhagen und Tramitz*). **46**, 350ff.
- Aceton—Nitrocellulose, osmotischer Druck und Zustand des Lösungsmittels im System —, Bemerkungen zu Arbeiten von *Schulz* (*Boissonnas und K. H. Meyer*). **44**, 392.
- —, Erwiderung (*Schulz*). **45**, 110.
- Acetoxim in Wasser bzw. NaOH , Absorptionsspektrum (*Kortüm*). **43**, 281.
- Acetylcellulose als Flüssigkeit mit fixierter Struktur (*Ueberreiter*). **48**, 203.

- Acetylderivate, Rotationsisomerie, Raman-Spektren (Kahovec und Kohlrausch). **46**, 165.
- Adsorption, physikalische und aktivierte, des *H* an *Ni*, calorimetrische Untersuchungen (Eucken und Hunsmann). **44**, 163.
- , van der Waalssche, von Gasen an Glasplatten, Messungen (van Itterbeek und Vereycken). **48**, 131.
- Adsorptionscalorimeter (Eucken und Hunsmann). **44**, 170.
- Akkomodationskoeffizient, Bestimmung des — zur Messung der Molwärme sehr verdünnter Gase durch Ausgestaltung der Wärmeleitfähigkeitsmethode (Eucken und Krome). **45**, 175.
- Aldehyde, Kondensationsprodukte mit Aminen (I), Raman-Spektren (Kahovec). **48**, 364.
- Alicyclische Alkohole, dielektrische Polarisation und Assoziation (W. Hückel und Schneider). **47**, 227.
- Alkalihalogenide, Ionenabstände (Kordes). **44**, 330.
- Alkohole, mittlere Zähligkeit der Übermoleküle in verschiedenen Lösungsmitteln (K. L. Wolf und Harms). **44**, 366.
- Radius, Wirkung und Beweglichkeit der polaren OH-Gruppe (K. L. Wolf). **43**, 20.
- , alicyclische, dielektrische Polarisation und Assoziation (W. Hückel und Schneider). **47**, 227.
- , aliphatische, Thermochemie (Blanck). **43**, 153.
- —, Viscositätskoeffizienten (Harms). **44**, 31, 33, 36f.
- , mehrwertige, innermolekulare Assoziation von — —, und Dipolmomente (Wang). **45**, 323.
- p-n*-Alkoxy- und -Alkylbenzoësäuren, Diagramm der *Pl*- und *Bz*-Punkte (Weygand und Gabler). **46**, 272.
- N*-Alkylierte Säureamide, Raman-Spektren (Kohlrausch und Seka). **43**, 355.
- Trimethylentriamine, Raman-Spektren (Kahovec). **43**, 369, 373.
- Alkylpolyhaloide, Rotationsisomerie IX (Kahovec und Wagner). **47**, 48.
- Allylderivate, Rotationsisomerie, Raman-Spektren (Kahovec und Kohlrausch). **46**, 165.
- Allyljodid, Raman-Spektrum (Bacher und Wagner). **43**, 195.
- Ameisensäure, Raman-Spektrum (Reitz und Wagner). **43**, 345.
- Amine, Dipolmomente (Karagunis und Jannakopoulos). **47**, 355.
- , Kondensationsprodukte mit Aldehyden (I), Raman-Spektren (Kahovec). **43**, 364.
- Ammoniak, Dipolmoment (Karagunis und Jannakopoulos). **47**, 355.
- Anmoniak-Wasser, Dampfdruckkurven (Fredenhagen und Tramitz). **46**, 355.
- Ammoniakoxydation, katalytische, bei kleinen Drucken an *Pt* und Legierungen des *Pt* mit *Rh* und *Ru* (Krauß und Schuleit). **45**, 1.
- Anilin, Dipolmoment (Karagunis und Jannakopoulos). **47**, 355.
- , Dipolmoment, Löslichkeit in *H₂O* (Harms). **43**, 258.
- Anionen der Nitroparaffine und aliphatischen Oxime (Kortüm). **43**, 277.
- Anisaldehyd, Absorptionsspektrum in *H₃PO₄* (Bandow). **45**, 161.
- — in *H₂SO₄* (Bandow). **45**, 159.
- o*-Anisidin, Dipolmoment (Linke). **46**, 261.

- Anisotropie der Lichtabsorption gelöster Moleküle im elektrischen Feld (*Kuhn, Dührkop und Martin*). **45**, 121.
- , diamagnetische, der Aromaten, Berechnung aus der vom Kastenmodell gelieferten Dichtevertteilung der *B*-Elektronen (*O. Schmidt*). **47**, 1.
- Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge, elementare, an Kristalloberflächen und die Gleichgewichtsbedingungen endlicher Kristalle (*Kaischew*). **48**, 82.
- Anregungsvorgänge in der krebskranken und gesunden Zelle (*O. Schmidt*). **44**, 194.
- Anthracen, Aufteilung der 14 *B*-Elektronen im — (*O. Schmidt*). **47**, 7.
- , Bestimmung der *p*-Elektronenraumerfüllung (*Henrici*). **47**, 99.
- , Gesamt-Radiusmittel (*O. Schmidt*). **47**, 33.
- , induzierte Kreisströme der *B*-Elektronen im — (derselbe) • **47**, 12.
- Anthrachinon, Absorptionsspektrum in H_3PO_4 (*Bandow*). **45**, 162.
- Antiauxochrome (*Förster*). **47**, 268.
- Antimontrijodid + Piperin, glasiges (*Kordes*). **43**, 187.
- Antipyrin, Raman-Spektrum (*Reitz*). **46**, 188.
- Äquivalentleitfähigkeit, Abhängigkeit vom Molenbruch Äthanol in Benzol (*Wulff und Schwindt*). **44**, 356.
- Argon, Adsorption an Glas (*van Itterbeek und Vereycken*). **48**, 136.
- , Schmelzkurve bis 200 Atm. Druck (*Clusius und Weigand*). **46**, 1.
- Aromate, Berechnung der diamagnetischen Anisotropie der — aus der vom Kastenmodell gelieferten Dichtevertteilung der *B*-Elektronen (*O. Schmidt*). **47**, 1.
- , *B*-Elektronen der —, Fläche, Raumdichte und mittl. Nullpunktsenergie (derselbe). **47**, 5.
- , Radienmittel (derselbe). **47**, 19.
- , Rotverschiebung der Bandenkante (derselbe). **47**, 24.
- , Supraleitung und Diamagnetismus bei — (derselbe). **47**, 47.
- Assoziation des Formamids (*Kahovec und Waßmuth*). **48**, 70.
- , innermolekulare, von mehrwertigen Alkoholen, und Dipolmomente (*Wang*). **45**, 323.
- , polare und unpolare, von *OH*-Gruppen (*Harms*). **43**, 260.
- , stöchiometrische, von Dipolmolekülen in Lösungen (*Dunken*). **45**, 201.
- und Polarisation, dielektrische, von alicyclischen Alkoholen (*W. Hückel und Schneider*). **47**, 227.
- Äthan, Schmelzkurve bis 200 Atm. Druck (*Clusius und Weigand*). **46**, 1.
- , thermischer Zerfall unter höherem Druck (*Theile*). **44**, 41.
- , Verbrennungswärme (*Blanck*). **43**, 161.
- Äthanol, Dipolmoment, Löslichkeit in H_2O (*Harms*) **43**, 258.
- in Cyclohexan, ΔV , $\Delta \varphi$, $\Delta \lambda$, σ (*K. L. Wolf und Klapproth*). **46**, 280.
- —, molare Mischungswärme (*Harms*). **46**, 94.
- — (K. L. Wolf, *Dunken und Merkel*). **46**, 308.
- , innere Schmierung in C_6H_6 (*K. L. Wolf und Harms*). **44**, 373.
- — in C_6H_{12} und C_6H_6 (*Harms*). **44**, 28.
- , molare Mischungswärme und Raumbeanspruchung (*Harms*). **46**, 94.
- , Verbrennungswärme (*Blanck*). **43**, 159.
- Äthanol—Cyclohexan, Dampfdruckkurven (*Fredenhagen und Tramitz*). **46**, 369.
- Äthanol—Heptan, Äthanol—Wasser, Grenzflächenspannung gegen *Hg* (*Dunken*). **46**, 204, 208.

- Äther, aliphatische, Viscositätskoeffizienten (*Harms*). 44, 33.
 Athermische Mischungen, Verhalten (*K. H. Meyer*). 44, 384.
N-Äthylacetamid, Raman-Spektrum (*Kohlrausch und Seka*). 43, 355, 359, 361.
 Äthylacetat, Äthyläther, Viscositätskoeffizienten (*Harms*). 44, 26.
 Äthylalkohol siehe Äthanol.
 Äthyläther—Chloroform, Dampfdrucke, Mischungswärmen (*Fredenhagen und Tramitz*). 46, 355.
 Äthylbenzol, Raman-Spektrum (*Bacher und Wagner*). 43, 197.
 Äthylbenzol + Styrol, Geschwindigkeitskonstante des Primäraktes (*Breitenbach*). 45, 103.
 — —, Erwiderung (*Schulz, Dinglinger und Husemann*). 45, 107.
 Äthylbromid; Dipolmoment, Löslichkeit in H_2O (*Harms*). 43, 258.
 Äthylbromiddampf, Verhalten beim Aktivieren (*Sueß*). 45, 303.
 Äthylecellulose + Trikresylphosphat, Volumenkurven (*Ueberreiter*). 48, 207.
 Äthylen, Raman-Spektrum (*Förster*). 43, 60.
 —, Schmelzkurve bis 200 Atm. Druck (*Clusius und Weigand*). 46, 1.
 Äthylenbromid und -chlorid, Temperaturabhängigkeit des Dipols (*Linke*). 46, 251.
 Äthylenechlorid—Benzol, Dampfdrucke (*Fredenhagen und Tramitz*). 46, 348.
 Äthylenederivate, Raman-Spektren (*Wagner*). 45, 352.
 Äthylenimin, Raman-Spektrum (*Kohlrausch und Reitz*). 45, 265.
 Äthylenoxyd, Molckülspektrum (*Kohlrausch und Reitz*). 45, 260.
 —, Raman- und Ultrarotfrequenzen (dieselben). 45, 262, 265.
 —, Raman-Spektrum (*Ballaus und Wagner*). 45, 278.
 Äthyljodid, Dipolmoment, Löslichkeit in H_2O (*Harms*). 43, 258.
 Äthylmercaptan, Dipolmoment (*Wang*). 45, 326.
 —, innere Schmierung in C_6H_6 (*K. L. Wolf und Harms*). 44, 373.
 Äthylmercaptan—Heptan, Grenzflächenspannung gegen Hg (*Dunken*). 47, 209.
 Äthynitrat in H_2O und in Dioxan, Absorptionspektrum (*Kortüm*). 43, 426.
N-Äthylpyrrolidin, Raman-Spektrum (*Kohlrausch und Reitz*). 45, 249, 269.
 Atomabstände, Ermittlung aus der Lichtbrechung I: Einfache Beziehung zwischen
 Ionenfraktion, Ionenradius und Ordnungszahl der Elemente (*Kordes*). 44, 249.
 — — II (*Kordes*). 44, 327.
 Atomgewichte, spektroskopische Bestimmung (*Kempter und Mecke*). 46, 229.
 Atomphysikalische Größen zur Berechnung von Ionenradien (*Kordes*). 48, 91.
 Austrittseffekt (*Schulz*). 45, 113.
 Auswahlregeln im Ultrarotspektrum des Hydrazins (*Schäfer*). 43, 414.
 Auxochrome, Wirkung der Einführung (*Förster*). 48, 19ff.
 —, amphotere, Theorie (*Hertel und Lührmann*). 44, 279.
 Azacyanine, Absorptionsänderung (*Förster*). 48, 30.
 Azomethan in H_2O , Absorptionskurve (*Kortüm und Finckh*). 48, 43.
 — Zerfall bei Röntgenbestrahlung und im Licht (*Günther und Gebert*). 44, 203.
 Azomethingruppe und Azomethinvinylengruppe, physikalisch-chemische Eigen-
 schaften (*Hertel und Schinzel*). 48, 289.
 Bandenkante, Rotverschiebung bei Aromaten (*O. Schmidt*). 47, 24.
 Bariumsalze, aktivierte, Darstellung, Diffusion (*Wietig*). 45, 377.
 Basisinterferenzen, ungerade, bei natürlicher Cellulose (*Kiessig*). 43, 85.

- Baumwolle, nitrierte, in Faserform und als Film, Volumenkurven (*Ueberreiter*). **48**, 217.
- Baumwollfaser, Kristallorientierung (*Plötze* und *Person*). **45**, 195.
- B*-Elektronen siehe Elektronen.
- Benzalanilin, Absorptionskurve, Dipolmomente (*Hertel* und *Schinzel*). **48**, 297, 306.
- Benzalanilinderivate, elektrische Ladungsverteilung, Reaktionen mit JCH_3 , Bestimmung der Dipolmomente (dieselben). **48**, 301, 303, 306.
- Benzal-*p*-anisidin, Absorptionskurve (dieselben). **48**, 297.
- Benzal-*p*-dimethylaminoanilin, Absorptionskurve, Dipolmoment (dieselben). **48**, 298, 307.
- Benzaldehyd, Absorptionsspektrum in H_3PO_4 (*Bandow*). **45**, 161.
— — in H_2SO_4 (*Bandow*). **45**, 159.
- Benzal-*p*-nitranilin, Absorptionskurve, Dipolmoment (*Hertel* und *Schinzel*). **48**, 298, 307.
- Benzoësäure, Absorptionsspektrum in H_3PO_4 (*Bandow*). **45**, 161.
— — in H_2SO_4 (*Bandow*). **45**, 158.
- Benzol, Aufteilung der *A*- und *B*-Elektronen im — (*O. Schmidt*). **47**, 9.
—, Bestimmung der *p*-Elektronenraumerfüllung (*Henrici*). **47**, 99.
—, Dipolmoment, Löslichkeit in H_2O (*Harms*). **43**, 258.
—, Ladungsellipsoid der *p*-Elektronenwolke (*Henrici*). **47**, 105.
—, Schwingungsformen (*Rumpf* und *Mecke*). **44**, 302.
—, Viscositätskoeffizient (*Harms*). **44**, 26, 36.
- Benzol—Äthylenchlorid, Dampfdrucke (*Fredenhagen* und *Tramitz*). **46**, 346.
- Benzol—Heptan, Grenzflächenspannung gegen Hg (*Dunken*). **47**, 208.
- Benzol+Styrol, Geschwindigkeitskonstante des Primäraktes (*Breitenbach*). **45**, 103.
— — (*Schulz*, *Dinglinger* und *Husemann*). **45**, 107.
- Benzolderivate, Absorptionsspektren im nahen Ultraroten bei großen Schichtdicken (*Rumpf* und *Mecke*). **44**, 299.
- Benzophenonoxim in H_2O und in $NaOH$, Absorptionsspektrum (*Kortüm*). **48**, 288.
- Benzyl-alkohol, -amin, -bromid, -chlorid, -jodid, -mercaptan, Raman-Spektren (*Bacher* und *Wagner*). **43**, 197.
- Bichromation, lineares Absorptionsspektrum (*Tellow*). **43**, 375.
- Bicyclo-(1,2,2)-aza-1-heptan, Raman-Spektrum (*Wagner*). **48**, 316.
- Binäre Glassysteme, Refraktion (*Kordes*). **43**, 121.
— und pseudobinäre Gläser ohne nennenswerte Packungseffekte (*Kordes*). **43**, 173.
- Bindschedlers* Grün, Absorptionsmaximum (*Förster*). **48**, 18.
- Bindungsenergien, elektrostatische, der unpolaren $HBr-HBr$ -, $HCl-HCl$ - und $HF-HF$ -Bindungen (*Harms*). **43**, 266.
— — der unpolaren und der polaren $OH-OH$ -Assoziation (*Harms*). **43**, 262, 264.
- Blauer Graphit (*Rüdorff*). **45**, 43.
- Blausäure—Wasser, Dampfdruckkurven (*Fredenhagen* und *Tramitz*). **46**, 365.
- Borfluorid, Atom- und Elektronenpolarisation (*Linke*). **48**, 195.
- Borneol, dielektrische Polarisation und Assoziation (*W. Hückel* und *Schneider*). **47**, 243.
- Borsäure-Ester, -triacetat, Reindarstellung, Raman-Spektren (*Kahovec*). **43**, 110ff.
- Brechungsexponenten von PF_5 und OsO_4 und Dielektrizitätskonstanten von OsO_4 , SF_6 , SeF_6 und TeF_6 (*Linke*). **48**, 193.

- Brechungsindices von Wasser im Ultraviolet, Vergleich bei verschiedenen Autoren (*Kruis* und *Geffcken*). **45**, 439.
- Bremsung, innere (*Harms*). **44**, 27.
- Brom, aktiviertes, Darstellung (*Sueß*). **45**, 317.
- als Sensibilisator der photochemischen Oxydation des Chlorals (*Hauff* und *Schumacher*). **48**, 154.
- chemische Prozesse beim Einfang von Neutronen durch — (*Sueß*). **45**, 297.
- und Chloral, photochemische Reaktion (*Klug* und *Schumacher*). **47**, 67.
- Brom—Helium, Trennung im Trennrohr (*Clusius* und *Dickel*). **44**, 405.
- Brombenzol, Viscositätskoeffizient (*Harms*). **44**, 36.
- Bromkernprozesse, Verhalten von *HBr* bei — (*Sueß*). **45**, 312.
- Bromwasserstoff, aktiverter, Darstellung (*Sueß*). **45**, 317.
- Einfluß auf die photochemische Reaktion zwischen Brom und Chloral (*Klug* und *Schumacher*). **47**, 79.
- , Verhalten bei Bromkernprozessen (*Sueß*). **45**, 312.
- , schwerer, Darstellung (*Sueß*). **45**, 303.
- Buchenholz → Xylan B, Fraktionierung (*Schulz*). **47**, 189.
- Butadien, homogenes und in Lösung, Raman-Spektrum (*Bradacs* und *Kahovec*). **48**, 64, 68.
- n*-Butan, Raman-Spektrum (*Radinger* und *Wittek*). **45**, 330, 335.
- n*- und *i*-Butan, Verbrennungswärmen (*Blanck*). **43**, 161.
- 1,4-Butandiol, Dipolmoment (*Wang*). **45**, 325.
- Butane, halogensubstituierte, Rotationsisomerie (*Kahovec* und *Kohlrausch*). **48**, 7.
- n*- und *t*-Butanol, Verbrennungswärme (*Blanck*). **43**, 159.
- n*- und *t*-Butanol Heptan, Grenzflächenspannung gegen *Hg* (*Dunkel*). **47**, 205f.
- t*-Butanol, dielektrische Polarisation und Assoziation (*W. Hückel* und *Schneider*). **47**, 240.
- N-n*-Butylacetamid, Raman-Spektrum (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355, 361.
- p-n*-Butylbenzoësäure, kristallin flüssig (*Weygand* und *Gabler*). **46**, 271.
- n*-Butyl-bromid, -chlorid, -jodid, -mercaptan, Raman-Spektren (*Kahovec* und *Kohlrausch*). **48**, 8f.
- t*-Butylderivate, Raman-Spektren (*Wagner*). **45**, 352.
- n*-Butyramid, Raman-Spektrum (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 359.
- n*- und *i*-Butyramid, Raman-Spektren (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 341, 353.
- Calciumsulfidphosphore, Adsorptionsuntersuchungen (*Lieseberg*). **47**, 286.
- Calorimetrische Untersuchungen der physikalischen und aktivierte Adsorption des *H* an *Ni* (*Eucken* und *Hunsmann*). **44**, 163.
- Carbaminsäureester, Raman-Spektren (*Wagner*). **43**, 333.
- — (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 359.
- Carbeniumformel organischer Farbstoffe (*Förster*). **47**, 261.
- Carbocyanine, Absorptionsänderung (*Förster*). **48**, 30.
- Carbonateinfluß auf die Emanationsabgabe von Radiumlösungen (*Lieseberg*). **47**, 276.
- Carbonation, Raman-Spektrum (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 350.
- Cellulose, mechanisch verformte, Erhitzungs- und Abkühlungskurven (*Ueberreiter*). **48**, 213f.

- Cellulose, native, Beziehungen zwischen den Gittern der — und der Hydratcellulose (*Sauter*). **43**, 294.
 —, natürliche, Gitterstruktur (*Kiessig*). **43**, 79.
 —, Strukturmodell von *Sauter* (*Kiessig*). **43**, 92.
 — und ihre Derivate als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur (*Ueberreiter*). **48**, 197.
 Cellulose— NaOH — H_2O -System in Abhängigkeit von der Temperatur (*Sobue, Kiessig und Hess*). **43**, 309.
 Cellulosederivate und Verwandte, spezifische Polarisation und Dipolmoment (*Sakurada und Lee*). **43**, 246.
 Cellulosefaser, technische, Kristallorientierung (*Plötze und Person*). **45**, 199.
 Celluloseinterferenzen, Berechnung, Ausmessung, Indizierung (*Kjessig*). **45**, 96, 98.
 Celluloselösungen, Einfluß des Lichtes (*Steurer*). **47**, 127.
 Cellulosetriacetat und -trinitrat als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur (*Ueberreiter*). **48**, 203.
 CH-Bande, ar., von Phenol, Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtabsorption in CCl_4 (*Kempter und Mecke*). **46**, 240.
 Chelation (*Hoyer*). **45**, 389.
 Chinuclidin, Raman-Spektrum (*Wagner*). **48**, 316.
 Chlor und Chloral, photochemische Reaktion zwischen — (*Alexander und Schumacher*). **44**, 57.
 — und Wasserstoff, photochemische Vereinigung, Hemmung (*Bodenstein*). **48**, 239.
 — — — (*Bodenstein und Launer*). **48**, 268.
 Chloral, photochemische, durch Chlor sensibilisierte Oxydation (*Alexander und Schumacher*). **44**, 313.
 —, photochemische Reaktion zwischen Chlor und — (dieselben). **44**, 57.
 Chlorbenzol, Viscositätskoeffizient (*Harms*). **44**, 36.
 Chlorbenzol—Heptan, Grenzflächenspannung gegen Hg (*Dunken*). **47**, 209.
 Chlorbrom bei der durch Brom sensibilisierten photochemischen Oxydation des Chlorals (*Stauß und Schumacher*). **48**, 165.
 Chlorbromäthan, Raman-Spektrum (*Kohlrausch und Wittek*). **47**, 57.
 Chlorisotope, Trennung im Trennrohr (*Clusius und Dickel*). **44**, 451.
 Chlorknallgas, Abschlußarbeiten II: Rolle der Reaktion $\text{H} \dot{-} \text{HCl} = \text{H}_2 \dot{-} \text{Cl}$ (*Bodenstein*). **48**, 239.
 — III: Kettenabbrüche in *O*-haltigen Gasen (*Bodenstein und Launer*). **48**, 268.
 Chlornatrium— MgCl_2 und — BaCl_2 , Zähigkeit wäßriger Lösungen, Theoretischer Beitrag zur Arbeit von *Chacravarti und Presad* (*Asmus*). **47**, 357.
 Chloroform, Absorptionsspektrum im nahen Ultrarot (*Rumpf und Mecke*). **44**, 308.
 —, Viscositätskoeffizient (*Harms*). **44**, 26.
 Chloroform—Aceton und Chloroform—Äthyläther, Dampfdrucke, Mischungswärmen (*Fredenhagen und Tramitz*). **46**, 350ff.
 o- und p-Chlorphenol, Dipolmomente (*Linke*). **46**, 261.
 Chlortrifluormethan, Raman-Spektrum (*Kahovec und Wagner*). **48**, 188.
 Chlorwasserstoff H^{37}Cl , Isolierung (*Clusius und Dickel*). **44**, 463.
 Cholsäure, Absorptionsspektrum in H_3PO_4 und in H_2SO_4 (*Bandow*). **45**, 161.
 Chromation in Kristallen, Absorptionsspektrum (*Teltow*). **43**, 198.
 — —, Berichtigung (*Teltow*). **44**, 74.
 Chromophor, Begriffsbestimmung (*Hertel und Lührmann*). **44**, 262.

- Chromophore Gruppe Nitrosobenzol, physikalisch-chemische Eigenschaften und der elektrochemische Reduktionsprozeß (Vollständige Analyse von Absorptionspektren II) (Hertel und Lebok). 47, 315.
- Chromophore Gruppen und Lage der Absorptionsmaxima (Kuhn, Dührkop und Marten). 45, 122.
- — : Vinylen und Divinylen, physikalisch-chemische Eigenschaften (Hertel und Lührmann). 44, 261.
- Chromosalze, Ultrarotabsorption (Dreisch und Kallscheuer). 45, 27.
- Chromovariabilität der Lichtabsorption (Hertel und Schinzel). 48, 290.
- Chrysen, Gesamt-Radiusmittel (O. Schmidt). 47, 34.
- Cinnamalanilin, Absorptionskurve (Hertel und Schinzel). 48, 299.
- Compton-Rückstoß der γ -Quanten (Sueß). 45, 297, 299, 307, 312, 316, 320.
- Cyan, Monotropie (Smits). 46, 55.
- Cyanchlorid und Kohlenoxysulfid. Raman-Spektren (Wagner). 48, 309.
- Cyanin, Absorptionsmaximum (Förster). 48, 16.
- Cyclobutan, Raman-Spektrum (Förster). 43, 60.
- , Symmetrieverhältnisse, Frequenzen der ebenen KettenSchwingungen, Molekül-Spektrum (Kohrausch und Reitz). 45, 252f.
- Cyclohexan, Raman-Spektrum (Kohrausch und Wittek). 48, 177.
- , Symmetrieverhältnisse, Frequenzen der ebenen KettenSchwingungen, Molekül-Spektrum (Kohrausch und Reitz). 45, 252f.
- Cyclohexan—Äthylalkohol, Cyclohexan—Methylalkohol, Dampfdruckkurven (Fredenhagen und Tramitz). 46, 369.
- Cyclohexan+Styrol, Geschwindigkeitskonstante des Primäraktes (Breitenbach). 45, 103.
- —, Erwiderung (Schulz, Dinglinger und Husemann). 45, 107.
- Cyclohexan, Cyclohexanol und Cyclohexanon, Viscositätskoeffizienten (Harms). 44, 36.
- Cyclohexanol in Cyclohexanol, ΔV , Aq , $\Delta \lambda$, σ (K. L. Wolf und Klapproth). 46, 280.
- Cyclopantan, Raman-Spektrum (Förster). 43, 60.
- , Symmetrieverhältnisse, Frequenzen der ebenen KettenSchwingungen, Molekül-Spektrum (Kohrausch und Reitz). 45, 252f.
- Cyclopentanol Paraffinöl, Grenzflächenspannung gegen Hg (Dunken). 47, 207.
- Cyclopropan, Raman- und Ultrarot-Frequenzen (Kohrausch und Reitz). 45, 262.
- , Zuordnung der CH-Frequenzen (dieselben). 45, 265.
- , Raman-Spektrum (Förster). 43, 60.
- —, Symmetrieverhältnisse, Frequenzen der ebenen KettenSchwingungen, Molekül-Spektrum (Kohrausch und Reitz). 45, 252f.
- Dampfdruckniedrigungs- und Verteilungsfunktionen, Zusammenhang zwischen den Gleichungen der p -Kurven, der — — (Fredenhagen und Tramitz). 46, 345.
- Dampfdruckformel für hohe Temperaturen (Scheffers). 44, 53.
- Dampfdruckkurven ausgewählter binärer Systeme im Zusammenhang mit den bei der Vermischung eintretenden Volumenänderungen und Mischungswärmern (Aufbau einer Theorie der Lösungen III.) (Fredenhagen und Tramitz). 46, 313.
- binärer Gemische flüssiger Stoffe, Einfluß der Molvolumina auf — (Erwiderung an H. Frahm) (Fredenhagen). 48, 219.

- Debye-Scherrer-Diagramm von festem HF (Günther, Holm und Strunz).* 43, 233.
Debye-Scherrer-Kammer für tiefe Temperaturen (dieselben). 43, 230.
trans- α -Decalol I, trans- β -Decalol I und II, dielektrische Polarisation und Assoziation (W. Hückel und Schneider). 47, 241 ff.
n-Decan, Verbrennungswärme (Blanck). 43, 161.
1,10-Decandiol, Dipolmoment (Wang). 45, 325.
 Dehnungsversuche an Natron-Silicatgläsern zur Berechnung von Relaxationskonstanten nach Messungen von Taylor und Dear (Rötger). 48, 108.
 Deuteriomethan, Darstellungsapparatur (Clusius und Popp). 46, 71.
 —, kondensiertes, Molwärme, Schmelz- und Umwandlungswärme (dieselben). 46, 63.
 —, Schmelzkurve bis 200 Atm. Druck (Clusius und Weigand). 46, 1.
 —, Umwandlungswärmenden der kondensierten Gase CD_4 und CH_3D (Clusius und Popp). 46, 63.
 Deuterium, Diffusion in Pd II. (Jost und Widmann). 45, 285.
 —, Gewinnung von reinem (Clusius und Popp). 46, 71.
 Deuterium + $H_2S \rightleftharpoons H_2 + D_2S$, Messung und statistische Berechnung des Gleichgewichts (Grafe, Clusius und Kruis). 43, 1, 14.
 Deutung der Klär- und Umwandlungspunkte, Regelmäßigkeiten in homologen Reihen von kristallin-flüssigen Substanzen II: Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten (Weygand und Gabler). 48, 148.
 Diamagnetische Anisotropie von Diphenyl (O. Schmidt). 47, 26.
 Diamagnetismus und Supraleitung in aromatischen Verbindungen (O. Schmidt). 47, 47.
 Diäthylbenzol + Styrol, Geschwindigkeitskonstante des Primäraktes (Breitenbach). 45, 103.
 — —, Erwiderung (Schulz, Dinglinger und Husemann). 45, 107.
 Diäthylharnstoff, symm. und asymm., Raman-Spektren (Kohlrausch und Seka). 43, 363.
 Diazoessigester in H_2O , Absorptionskurve (Kortüm und Finckh). 48, 43.
 Dibenzanthreacen, anguläres bzw. lineares, Gesamt-Radiusmittel (O. Schmidt). 47, 34.
 —, Bestimmung der *p*-Elektronenraumerfüllung (Henrici). 47, 99.
 Dibromäthan, Raman-Spektrum (Kohlrausch und Wittek). 47, 58, 63.
 Dibrombutane, Rotationsisomerie (Kahovec und Kohlrausch). 48, 7.
 Dibrompropan, Raman-Spektrum (Kahovec und Wagner). 47, 51 f.
 Dichloräthan, Raman-Spektrum (Kohlrausch und Wittek). 47, 56.
 Dichlorbutane, Rotationsisomerie (Kahovec und Kohlrausch). 48, 7.
 Dichlorpropan, Raman-Spektrum (Kahovec und Wagner). 47, 52.
 Dichroismus, elektrischer, Abhängigkeit, Beobachtbarkeit (Kuhn, Dührkop und Martin). 45, 125, 127, 131.
 — des *p*-Nitrosodimethylanilins (dieselben). 45, 145.
 — — von Lösungen, Messung (dieselben). 45, 138.
 Dichtemessungen von Radikallösungen (Karagunis und Jannakopoulos). 47, 348.
 Dielektrische Untersuchungen an Lösungen von Fadenmolekülen (Sakurada und Lee). 48, 245.
 Dielektrizitätskonstanten von OsO_4 , SF_6 , SeF_6 und TeF_6 (Linke). 48, 193.
 Differenzeffekte, thermische und calorische, des Ortho- und Parawasserstoffs (zugeleich Entgegnung an Cohen und Urey) (Schäfer). 45, 451.

- Diffusion in Ionenkristallen (*Wietig*). **45**, 374.
 — und Elektrizitätsleitung in halbmetallischen Leitern IV: Elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft des *c*-Schwefelsilbers (*Reinhold* und *Schmitt*). **44**, 75.
 — von H_2 und D_2 in *Pd* II. (*Jost* und *Widmann*). **45**, 285.
- Dihalogenäthane, *Raman*-Spektren, Rotationsisomerie (*Kohlrausch* und *Wittek*). **47**, 55.
- Dihalogenpropane, *Raman*-Spektren isomerer (*Kahorec* und *Wagner*). **47**, 49.
- Diisopropylketon, *Raman*-Spektrum (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355.
- Dijodäthan, *Raman*-Spektrum (*Kahovec* und *Wagner*). **47**, 53.
- Dijodpropan, *Raman*-Spektrum (dieselben). **47**, 51f.
- N*-Dimethylacetamid, *Raman*-Spektrum (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355, 362.
- p*-Dimethylaminobenzalanilin, Absorptionskurve, Dipolmoment (*Hertel* und *Schinzel*). **48**, 297, 307.
- p*-Dimethylaminobenzal-*p*-nitranilin, Absorptionskurve, Dipolmoment (dieselben). **48**, 299, 308.
- Dimethyläthylen, cis- und trans-, *Raman*-Spektren (*Kahovec*). **43**, 369.
- Dimethylglyoxim in $NaOH$, Absorptionsspektrum (*Kortüm*). **43**, 281.
- N-N'*-Dimethylharnstoff, *Raman*-Spektrum (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 362.
- Dimethylnitramid in H_2O , Absorptionskurve (*Kortüm* und *Finckh*). **43**, 45.
- Dimethylthioharnstoff, *Raman*-Spektrum (*Kohlrausch* und *Wagner*). **45**, 235.
- Dinitromethan-Kalium in $NaOH$, Lichtabsorption (*Kortüm*). **43**, 279.
- Dioxan, Bestrahlung (*Steurer*). **47**, 138.
 —, Dielektrizitätskonstante (*Wang*). **45**, 324 Anm. 1.
- Diphenyl, diamagnetische Anisotropie (*Schmidt*). **47**, 26.
- Diphenylamin, Dipolmoment (*Karagunis* und *Jannakopoulos*). **47**, 355.
- Diphenylbutadien und Derivate, Analyse der Absorptionsspektren (*Hertel* und *Lührmann*). **44**, 264.
- Dipolbildner, starke und schwache (*K. L. Wolf* und *Harms*). **44**, 359.
- Dipolmessungen an freien Radikalen (*Karagunis* und *Jannakopoulos*). **47**, 343.
- Dipolmoleküle, stöchiometrische Assoziation in Lösungen (*Dunken*). **45**, 201.
- Dipolmoment und spezifische Polarisation von Cellulosederivaten und Verwandten (*Sakurada* und *Lee*). **43**, 246.
 — von *o*-Chlorphenol, Temperaturabhängigkeit (*Linke*). **46**, 261.
 — — Diphenylamin (*Karagunis* und *Jannakopoulos*). **47**, 355.
- Dipolmomente und innermolekulare Assoziation von mehrwertigen Alkoholen (*Wang*). **45**, 323.
 — von Aminen (*Karagunis* und *Jannakopoulos*). **47**, 355.
 — — Äthylenbromid und -chlorid, Temperaturabhängigkeit (*Linke*). **46**, 251.
 — — Benzalänilinderivaten (*Hertel* und *Schinzel*). **48**, 306.
 — — *p*-Chlorphenol, *o*-Anisidin und der Phenylendiamine (*Linke*). **46**, 261.
 — — aromatischen Nitrosoverbindungen (*Hertel* und *Lebok*). **47**, 322.
 — — Stilbenderivaten (*Hertel* und *Lührmann*). **44**, 283.
- Dispersion von Flüssigkeiten und Lösungen. I: Präzisionbestimmung des Brechungsindex (*Geffcken* und *Kruis*). **45**, 411.
 — — II: Dispersion des Wassers (*Kruis* und *Geffcken*). **45**, 438.
- Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfs, Bestimmungsmethode (*Reinhold* und *Schmitt*). **44**, 98.

- Divinylbenzol mit Polystyrol, Formelbild, Volumenkurven (*Ueberreiter*). **45**, 369f.
n-Dodecan, Verbrennungswärme (*Blanck*). **43**, 161.
 Donovariabilität der Bindung (*Hertel* und *Schinzel*). **48**, 290.
 Doppelmoleküle, Massenwirkungsgesetz bei — (*Dunken*). **45**, 204.
 Drehbarkeit, freie V: Isobutyl- und Propylenoxydderivate (*Ballaus* und *Wagner*).
45, 272.
 — — VI: *n*- und *i*-Propylderivate (*Radinger* und *Wittek*). **45**, 329.
 — — VII: Methylierte Methanderivate mit starrer Kette (*Wagner*). **45**, 341.
 Druckmodifikation des Salpeters, Kristallstruktur (*Barth*). **43**, 448.
 Druckzerstörung von β -Polyoxymethylenkristallen (*v. Ardenne* und *Beischer*).
45, 466.
 Durol, diamagnetische Anisotropie (*Schmidt*). **47**, 24.
- Edelgase, Konstanz des Verhältnisses von Schmelztemperatur und kritischer Temperatur (*Clusius* und *Weigand*). **43**, 78.
 Eigenabsorption der Nitrogruppe (*Kortüm*). **43**, 272.
 Einfrieren des Ordnungszustandes der Moleküle (*Dunken*). **43**, 242.
 — normaler Flüssigkeiten (*Ueberreiter*). **46**, 158.
 — — und von Flüssigkeiten mit „fixierter“ Struktur wie Kautschuk und Kunstarze (derselbe). **45**, 361.
 Einfriervorgang der Silicatgläser, Mehrstufigkeit (*Smekal*). **48**, 114.
 Eis, Röntgenempfindlichkeit (*Günther* und *Holzapfel*). **44**, 374.
 Eisen(III)hydroxyd, Verhalten, nach der Emaniermethode untersucht (*Götte*).
45, 216.
 γ -Eisen(III)oxyd, Elektronenbeugung (*Reinhold* und *Schmitt*). **44**, 115.
 —, ferromagnetisches, Struktur (*Haul* und *Schoon*). **44**, 216.
 Elastizität und Viscosität amorpher Stoffe, Beziehungen (*Smekal*). **44**, 286.
 Elektrische Leitfähigkeit der Uranoxyde (*Hauffe*). **48**, 124.
 Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmetallischen Legierungen IV: Elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft des α -Schwefelsilbers (*Reinhold* und *Schmitt*).
44, 75.
B-Elektronen der Aromaten, Fläche, Raumdichte und mittlere Nullpunktsenergie (*O. Schmidt*). **47**, 5.
 —, Dichteverteilung und Energiespektrum III: Kompression (*O.* und *H. Schmidt*).
44, 185.
 — — IV: Beiträge zum Mechanismus der Anregungsvorgänge in der krebskranken und gesunden Zelle (*O. Schmidt*). **44**, 194.
 —, vom Kastenmodell gelieferte Dichteverteilung der — zur Berechnung der diamagnetischen Anisotropie der Aromate (*O. Schmidt*). **47**, 1.
 Elektronenanordnung einiger Elemente (*Kordes*). **48**, 95.
 Elektronenbanden, Zuordnung in Lösungsspektren II: Lichtabsorption aliphatischer Nitroverbindungen und Oxime (*Kortüm*). **48**, 271.
 — — III: Lichtabsorption der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, ihrer Ester und Salze (*Kortüm*). **48**, 418.
 — — IV: Lichtabsorption einfacher Stickstoff-Sauerstoff-Säuren und ihrer Salze (*Kortüm* und *Finckh*). **48**, 32.
 Elektronenbeugung, Interferenzfunktion bei der (*Reinhold* und *Schmitt*). **44**, 113.

- Elektroneninterferenzen, Verbreiterung der — zur Bestimmung von Kristallitgrößen (*Schoon und Haul*). **44**, 109.
- p*-Elektronenladungsellipsoid, Achsen des — zur Abschätzung der Raumerfüllungen und Absorptionslagen (*Henrici*). **47**, 103.
- Elektronenmikroskop siehe Universal-Elektronenmikroskop.
- p*-Elektronenraumerfüllung, Bestimmung bei Aromaten (*Henrici*). **47**, 99.
- p*-Elektronenwolke des Benzols, Ladungsellipsoid (*Henrici*). **47**, 105.
- Elektronenwolkenschwingungen zur Deutung der Lichtabsorption ungesättigter Verbindungen im langwelligen Ultraviolet und Sichtbaren (*Henrici*). **47**, 93.
- Elektrovariabilität der Ladung (*Hertel und Schinzel*). **48**, 290.
- Elementarzelle des festen HF (*Günther, Holm und Strunz*). **43**, 234, 237.
- Elemente, Ionenradien (*Kordes*). **48**, 100, 102.
- Emanationsadsorption an Pulvern (*Lieseberg*). **47**, 279.
- Emanierfähigkeit radioaktiver Lösungen und Pulver (*Lieseberg*). **47**, 269.
- Emaniermethode zur Untersuchung des Verhaltens des Eisen(III)hydroxyds (*Götte*). **45**, 216.
- von *Hahn* zur Untersuchung von Fehlbauerscheinungen von Manganoxyden (*Jagitsch*). **44**, 209.
- Endtrennrohre zur Isotopentrennung (*Dickel und Clusius*). **48**, 56.
- Energetische Valenzdefinition, Voraussetzungen (*Blanck*). **43**, 155.
- Energieverhältnisse der OH—OH-Bindung (*Harms*). **43**, 257.
- Epibrom-, -chlor-, -cyan-jodhydrin, Ephydrin-alkohol, -carbonsäure, Raman-Spektren (*Ballaus und Wagner*). **45**, 282f.
- Erdalkaliverbindungen mit Steinsalzstruktur, Ionenabstände (*Kordes*). **44**, 332.
- Erden, seltene, Ionenradien (*Kordes*). **48**, 102.
- Erhitzungsfaktor des explosiven Reaktionsverlaufs (*Schulz*). **44**, 243.
- Erwiderung zu *Boissonnas* und *K. H. Meyer*: Osmot. Druck und Zustand des Lösungsmittels im System Aceton—Nitrocellulose (*Schulz*). **45**, 110.
- Erwiderung zu *Breitenbach*, Primärreaktion der thermischen Polymerisation des Styrols (*Schulz, Dinglinger und Husemann*). **45**, 107.
- Erwiderung zu *H. Frahm (Fredenhagen)*. **48**, 219.
- Erwiderung zu *K. H. Meyer* und *Mark*: Kristallstrukturen der Cellulose und des Kautschuks (*Sauter*). **48**, 294.
- Erwiderung zu *Schäfer*: Thermische Eigenschaften von *o*- und *p*-H und von *o*- und *p*-D (*Cohen und Urey*). **43**, 432.
- Replik (*Schäfer*). **45**, 451.
- Essigborsäureanhydrid, Reindarstellung, Raman-Spektrum (*Kahovec*). **43**, 111, 117f.
- Essigsäure, Raman-Spektrum (*Reitz und Wagner*). **43**, 345.
- , Viscositätskoeffizient (*Harms*). **44**, 26.
- Essigsäureäthyl- und -methylester, Raman-Spektren (*Kohlrausch und Seka*). **48**, 359.
- Ester, aliphatische, Viscositätskoeffizienten (*Harms*). **44**, 33.
- Explosionen bei Polymerisationsvorgängen (*Schulz*). **44**, 243.
- Fadenmoleküle, dielektrische Untersuchungen an Lösungen (*Sakurada und Lee*). **48**, 245.
- Falkenhagensche Theorie der Zähigkeit wässriger Lösungen (*Asmus*). **47**, 366.

- Fällungsversuche an Nitrocellulosen, Polymethacrylsäureestern, Polystyrol, Stärke-acetaten (*Schulz* und *Jirgensons*). **46**, 105, 106.
- Farbsalzlösungen, anorganische, Absorption im nahen Ultrarot (*Dreisch* und *Kallscheuer*). **45**, 19.
- Farbstoffe, innermolekularioneide, Theorie (*Hertel* und *Lührmann*). **44**, 277.
—, organische, quantenmechanische Rechnungen zur Theorie der —. I, II (*Förster*). **47**, 245; **48**, 12.
- Faserzellulosen, Kristallorientierung (*Plötze* und *Person*). **45**, 193.
- Faserdiagramm der nativen Cellulose, Indizierung (*Sauter*). **43**, 296.
— der Hydratcellulose, Indizierung (*Sauter*). **43**, 301.
- Faserperiode der Natroncellulose I. (*Sobue*). **43**, 329.
- Fehlbauerscheinungen fester Stoffe, untersucht an Manganoxyden nach der *Hahn*-schen Emaniermethode (*Jagitsch*). **44**, 209.
- Feinbau hochmolekularer Stoffe, Untersuchung mit dem Universal-Elektronen-mikroskop I: Aufbau von β -Polyoxymethylenkristallen (*v. Ardenne* und *Beischer*). **45**, 465.
- α -Fenchol, dielektrische Polarisation und Assoziation (*W. Hückel* und *Schneider*). **47**, 241.
- Ferri-bromid, -chlorid, Ultrarotabsorption (*Dreisch* und *Kallscheuer*). **45**, 25f.
- Ferro-ammoniumsulfat, -bromid, -chlorid, -jodid, -sulfat, Ultrarotabsorption (die-selben). **45**, 21f.
- Fixierte Struktur von Cellulose und ihren Derivaten (*Ueberreiter*). **48**, 197.
— — von Flüssigkeiten (Kautschukkunstharzen u. a.) (*Ueberreiter*). **45**, 366, 368.
— — —, Ableitung des Begriffes (*Ueberreiter*). **46**, 157.
- Fluorbenzol, Viscositätskoeffizient (*Harms*). **44**, 36.
- Fluorwasserstoff, Struktur des festen (*Günther, Holm* und *Strunz*) **43**, 229; (*Günther* und *Holm*) **44**, 474; s. a. Flußsäure.
- „Flüssigkeit mit fixierter Struktur“, Ableitung des Begriffs (*Ueberreiter*). **46**, 157.
- Flüssigkeiten, Beitrag zur Morphologie der — (*Weygand* und *Gabler*). **48**, 148.
— — —: über den *Stefanschen Satz* (*K. L. Wolf* und *Klaproth*). **46**, 276.
— chemische Morphologie der —: Einfache kristallin-flüssige Substanzen (*Weygand* und *Gabler*). **46**, 270.
- kristalline (dieselben). **46**, 270.
- normale, und Fl. mit fixierter Struktur (Kautschuk, Kunstharze), Einfrieren von — (*Ueberreiter*). **45**, 361.
- mit fixierter Struktur, Cellulose und ihre Derivate als — (derselbe). **48**, 197.
- zwischenmolekulare Kräfte und Zähigkeiten (*Harms*). **44**, 14.
— und Lösungen. Dispersion von — I: Präzisionsbestimmung des Brechungsindex (*Geffcken* und *Kruis*). **45**, 411.
- II: Dispersion des Wassers (*Kruis* und *Geffcken*). **45**, 438.
- Flüssigkeitsgemische, hochverdünnte (*Harms*). **46**, 82.
- Flußsäure-Wasser, Dampfdruckkurven (*Fredenhagen* und *Tramitz*). **46**, 361;
s. a. Fluorwasserstoff.
- Formamid, Assoziation, Raman-Spektrum (*Kahovec* und *Waßmuth*). **48**, 70, 75.
—, Raman-Spektrum (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 345, 352.
- Fraktionierte Fällung zur Trennung polymolekularer Gemische (*Schulz*). **46**, 137.

- Fraktionierung polymolekularer Stoffe, Theorie der (*Schulz*). 47, 170.
 Furfurol, Absorptionsspektrum in H_2SO_4 (*Bandow*). 45, 159.
- Gasdurchströmungsverfahren der Emanationsmessung (*Lieseberg*). 47, 280.
 Gase und Gasmischungen, Stoßanregung intramolekularer Schwingungen VI: CH_4 , COS und ihre Mischungen (*Eucken* und *Aybar*). 46, 195.
- VII: Theorie der Schalldispersion bei Vorhandensein mehrerer Normalschwingungen (*Schäfer*). 46, 212.
- sehr verdünnte, Ausgestaltung der Wärmeleitungsmethode zur Messung der Molwärme von — durch gleichzeitige Bestimmung des Akkomodationskoeffizienten (*Eucken* und *Krome*). 45, 175.
- van der Waalssche Adsorption an Glasplatten, Messungen (*van Itterbeek* und *Vereycken*). 48, 131.
- Vermischungsvorgänge (*Fredenhagen* und *Tramitz*). 46, 320ff.
- Gasentmischung und Isotopentrennung durch Thermodiffusion im Trennrohr (*Clusius* und *Dickel*). 44, 397 s. a. Trennrohr I—III.
- Gasgemische, binäre, Darstellung der Zähigkeit durch die gaskinetische Mischungsumformel (*Schröer*). 48, 103.
- Gaußsche Verteilung, Fraktionierung (*Schulz*). 47, 183ff.
- Gitterbestimmung des Kautschuks (*Sauter*). 43, 292.
- Gitterstruktur der natürlichen Cellulose (*Kiessig*). 43, 79.
- Gitterzelle der Cellulose (*Kiessig*). 43, 99.
- Gläser, physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau. II. (*Kordes*). 48, 119.
 — III. (*Kordes*). 43, 173.
- Glasplatten, Messungen über die van der Waalssche Adsorption von Gasen an — (*van Itterbeek* und *Vereycken*). 48, 131.
- Glassysteme, binäre, polynäre, pseudobinäre, Refraktion (*Kordes*). 43, 121, 125.
- Gleichgewichtsbedingungen endlicher Kristalle (*Kaischew*). 48, 82.
- Glucosegruppen, 4-4-Verkettung nach *Sponsler* und *Dore* (*Kiessig*). 43, 91.
- Glycerin, Dipolmoment (*Wang*). 45, 326.
- , Viskositätskoeffizient (*Harms*). 44, 26, 29.
- Glycid, Raman-Spektrum (*Ballaus* und *Wagner*). 45, 281.
- Glykol, Dipolmoment (*Wang*). 45, 325.
 — in Dioxan bzw. Tetrahydrofuran, ΔV , $\Delta \varphi$, $\Delta \lambda$, σ (*K. L. Wolf* und *Klaproth*). 46, 281.
- Glyptale steigender Kondensationsstufe, Volumenkurven (*Ueberreiter*). 45, 368.
- Graphit, blauer (*Rüdorff*). 45, 43.
- Kristallstruktur der Säureverbindungen des — (*Rüdorff*). 45, 42.
- mittlere freie Weglänge, Paramagnetismus (*O. Schmidt*). 47, 43f.
- Grenzflächenlösungen, instabile (*Dunken*). 46, 38.
- , Vorlesungs- und Praktikumsversuche (*Dunken*). 43, 240.
- Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Hg (*Dunken*). 47, 195.
- Grenzflächenspannungen von Wasser Stearinäsure Hexan (*Dunken*). 46, 41.
- Grenzstrukturen, elektrische, des $C_6H_5NO_2$ (*Kortüm*). 43, 274 Anm. 2.
- Guanidinhydrochlorid, Raman-Spektrum (*Reitz* und *Wagner*). 43, 339, 350, 354.

- Halbacetate, Gleichgewichtslage (*Gauditz*). **48**, 229f.
- Halogenwasserstoffe, kondensierte, Untersuchung der Umwandlungen mit dem Polarisationsmikroskop, Berichtigung (*Kruis* und *Kaischew*). **43**, 384.
- Harnstoff, Raman-Spektrum (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 339, 348, 354.
- — (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355.
- Harnstoff → Thioharnstoff, Modell- und Molekülspektren für den Übergang (*Kohlrausch* und *Wagner*). **45**, 232.
- Heidelberger Radiumsole, Analyse, Emanationsmessung (*Lieseberg*). **47**, 275.
- Helium—Brom, Trennung im Trennrohr (*Clusius* und *Dickel*). **44**, 405.
- Hendekamethylcellotriose, UV-Absorption (*Steurer*). **47**, 145.
- n*-Heptan, *n*-Heptanol, Verbrennungswärmen (*Blanck*). **43**, 161, 159.
- Heptan—Äthanol, —Äthylmerkaptan, —Benzol, —Brombenzol, —*n*- und *t*-Butanol, —Chlorbenzol, —Hexadecanol, —Methanol, —*n*- und *i*-Propanol, —Tetrachlorkohlenstoff, Grenzflächenspannungen gegen *Hg* (*Dunken*). **47**, 204ff.
- Heptylsäure, Viscositätskoeffizient (*Harms*). **44**, 31.
- Heterocyclische gesättigte Verbindungen, Raman-Spektren (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 249.
- Hexachlor- und -methyl-benzol, Raman-Spektren (*Reitz*). **46**, 190.
- Hexadecanol—Heptan, Grenzflächenspannung gegen *Hg* (*Dunken*). **47**, 205.
- n*-Hexan, *n*-Hexanol, Verbrennungswärmen (*Blanck*). **43**, 161, 159.
- n*-Hexanol—Heptan, Grenzflächenspannung gegen *Hg* (*Dunken*). **47**, 205.
- Hexaphenyläthan $\not\rightarrow$ Triphenylmethyl, *DK*, Dichte, Polarisation der Lösung (*Karagunis* und *Jannakopoulos*). **47**, 352.
- Hinderung, sterische (*Gauditz*). **48**, 228.
- Hochfrequenzleitfähigkeit und dielektrischer Verlust, Messung VII. (*Schwindt*). **44**, 345.
- — VIII. (*Wulff* und *Schuindt*). **44**, 351.
- Hochmolekulare Stoffe, Feinbauuntersuchung mit dem Universal-Elektronenmikroskop I: Aufbau von β -Polyoxymethylenkristallen (*v. Ardenne* und *Beischer*). **45**, 465.
- Hochverdünnte Flüssigkeitsgemische (*Harms*). **46**, 82.
- Hydratcellulose, Beziehungen zwischen den Gittern der nativen Cellulose und der — (*Sauter*). **43**, 294.
- , Quellung, Volumenkurven (*Ueberreiter*). **48**, 210.
- Hydrazin, Assoziationsgleichgewicht, Akkomodationskoeffizient (*Eucken* und *Krome*). **45**, 188f.
- , Normalschwingungen, Konfiguration I: Gruppentheoretische Berechnung (*Schäfer*). **43**, 409.
- — II: Ultratotspektrum des N_2H_4 (*Fresenius* und *Karweil*). **45**, 1.
- , Normalschwingungen und Konfiguration III: Raman-Spektrum (*Goubeau*). **45**, 237.
- Hydrazinium(di)chlorid, Raman-Spektren (*Goubeau*). **45**, 245.
- Hydrolblau, *Michlers*, Absorptionsmaximum (*Förster*). **48**, 12.
- Hydrolyse von $CICH_2 \cdot COOH$, Nachprüfung der Quantenausbeute (*Küchler* und *Pick*). **45**, 116.
- Hydroniumbasen, Hydroniumformen und -typen nach *Werner* (*Hoyer*). **45**, 390.
- Hydroxyl-Hydroxylbindung, Energieverhältnisse (*Harms*). **43**, 257.
- Hydroxylamin bei der katalytischen NH_3 -Oxydation (*Krauß* und *Schuleit*). **45**, 3.

- Hydroxylgruppen, polare, in Alkoholen, Radius, Wirkung und Beweglichkeit (*K. L. Wolf*). 43, 20.
 Hysterese, thermische (*Schäfer*). 44, 150.
- Ideal verdünnte Lösungen, unterrichtsmäßige Behandlung der Gesetzmäßigkeiten — — — (*Wagner*). 46, 379.
- Iminoessigsäureäthylester, Raman-Spektrum (*Kohlrausch* und *Seka*). 43, 359.
- Inden, spezifische Polarisation (*Sakurada* und *Lee*). 43, 254.
- Innere Bremsung, innere Schmierung in Flüssigkeiten (*Harms*). 44, 27.
 — Schmierung von C_2H_5OH und C_2H_5SH in C_6H_6 (*K. L. Wolf* und *Harms*). 44, 373.
- Innermolekulare Wechselwirkungen, Berechnung (*Blanck*). 43, 162.
- Interferenzenfeld, reziprokes, für native Cellulose (*Sauter*). 43, 297.
 — für Hydratcellulose (*Sauter*). 43, 302.
- Ionenabstände bei Alkalihalogeniden (*Kordes*). 44, 330.
 — bei Erdalkaliverbindungen mit Steinsalzstruktur (*Kordes*). 44, 332.
 — in gasförmigen Molekülen (*Kordes*). 44, 338.
 — in Gläsern (*Kordes*). 44, 337.
 — in Kristallen (*Kordes*). 44, 334.
 — zur Ermittlung von Ionenradius und Ionenfraktion (*Kordes*). 44, 341.
- Ionenbildner und Dipolbildner (*K. L. Wolf* und *Harms*). 44, 359.
- Ionenkristalle, Diffusion in (*Wietig*). 45, 374.
- Ionenradien, Berechnung mit Hilfe atomphysikalischer Größen (*Kordes*). 48, 91.
 — und periodisches System I. (*Kordes*). 48, 213.
 II: Berechnung der Ionenradien mit Hilfe atomphysikalischer Größen (*Kordes*). 48, 91.
- Ionenradius und Ionенrefraktion, Ermittlung aus Molrefraktion und Ionenabstand (*Kordes*). 44, 341.
- Ionенrefraktion, Ionenradius und Ordnungszahl der Elemente, Beziehungen (*Kordes*). 44, 249.
- Isoborneol, dielektrische Polarisation und Assoziation (*W. Hückel* und *Schneider*). 47, 243.
- Isobutan, Raman-Spektrum (*Ballaus* und *Wagner*). 45, 275.
 — — (*Radinger* und *Wittek*). 45, 332, 338.
 —, Verbrennungswärme (*Blanck*). 43, 161.
- p*-Isobutoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzol, kristallin-flüssige Eigenschaften (*Weygand* und *Gabler*). 44, 70.
- Isobutylderivate, Raman-Spektren, freie Drehbarkeit (*Ballaus* und *Wagner*). 45, 272, 283f.
- Isocyanin, Absorptionsmaximum (*Förster*). 48, 16.
- Isopentan, Raman-Spektrum (*Kahovec* und *Wagner*). 47, 54.
 —, Verbrennungswärme (*Blanck*). 43, 161.
- p*-Isopentoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzol, kristallin-flüssige Eigenschaften (*Weygand* und *Gabler*). 44, 71.
- Isopropenylderivate, Rotationsisomerie, Raman-Spektren (*Kahorec* und *Kohlrausch*). 46, 165.
- p*-Isopropoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzol, kristallin-flüssige Eigenschaften (*Weygand* und *Gabler*). 44, 71.

- Isopropyl- s. a. *i*-Propyl-.
 Isopropylalkohol, Verbrennungswärme (*Blanck*). 43, 159.
 Isopropyl-alkohol, -amin, -bromid-, chlorid, -mercaptan, Raman-Spektren (*Radinger* und *Wittek*). 45, 337 ff.
 Isopropylderivate, freie Drehbarkeit (*Radinger* und *Wittek*). 45, 329.
 —, Raman-Spektrum (*Wagner*). 45, 348.
 Isopropylidenderivate, Raman-Spektren (*Wagner*). 45, 354.
 Isotopentrennung und Gasentmischung, neues Verfahren zur — durch Thermo-diffusion (*Clusius* und *Dickel*). 44, 397, 447, 451; s. a. Trennrohr I—III.
 Jodbenzol, Viscositätskoeffizient (*Harms*). 44, 36.
 Jodderivate $X \cdot CH_2 \cdot J$, Raman-Spektren (*Bacher* und *Wagner*). 43, 191.
 Kaliumbichromat, Absorptionsspektrum (*Teltow*). 43, 377 f.
 Kaliumnitrat in H_2O , Absorptionsspektrum (*Kortüm*). 43, 426.
 Kaliumnitrat s. a. Salpeter.
 Kastenmodell, weitere Untersuchungen (Zylinderring, Kompression der *B*-Elektronen) (*O.* und *H. Schmidt*). 44, 185.
 Kautschuk, Einfrieren (*Ueberreiter*). 45, 361.
 —, Gitterbestimmung (*Sauter*). 43, 292.
 Kautschukvulkanisate mit steigendem Schwefelgehalt, Volumenkurven (*Ueberreiter*). 45, 371 f.
 Ketone, atiphatische, Viscositätskoeffizienten (*Harms*). 44, 36.
 Ketten, ebene, C_6 , C_5 , C_4 , C_3 , schematisierte Schwingungsformen (*Kohlrausch* und *Reitz*). 45, 251.
 Kettenassoziation, polare und unpolare (*K. L. Wolf*, *Dunkel* und *Merkel*). 46, 298.
 Kettenkoppelung, einheitliche Kopplung (*Schulz*). 43, 29.
 Kettenlänge, Einfluß auf die Lage des Einfriergebietes (*Ueberreiter*). 46, 162.
 Kettenpolymerisation, Kinetik V: Einfluß verschiedener Reaktionsarten auf die Polymolekularität (*Schulz*). 43, 25.
 — VI: Verteilung des Molekulargewichts in Polymerisaten von Polystyrol (*Schulz* und *Dinglinger*). 43, 47.
 — VII: Thermische Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln (*Schulz*, *Dinglinger* und *Husemann*). 43, 385.
 — VIII: Verzweigungsreaktionen (*Schulz*). 44, 227.
 Kettenenschwingungen, ebene, modellmäßig errechnete Frequenzen bei Cyclohexan, Cyclopantan, Cyclobutan, Cyclopropan (*Kohlrausch* und *Reitz*). 45, 254.
 Kettenverschiebung beim Übergang native Cellulose → Hydratcellulose (*Sauter*). 43, 308.
 Kettenzerfall des Äthans unter höherem Druck (*Theile*). 44, 41.
 Kieselsäure, Einfluß geringer Mengen auf die Erhitzungskurven von Eisenoxyd (*Götte*). 45, 218 ff.
 Kinetik der Kettenpolymerisationen V: Einfluß verschiedener Reaktionsarten auf die Polymolekularität (*Schulz*). 43, 25.
 VI: Verteilung der Molekulargewichte in Polymerisaten des Polystyrols (*Schulz* und *Dinglinger*). 43, 47.
 — VII: Thermische Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln (*Schulz*, *Dinglinger* und *Husemann*). 43, 385.

- Kinetik der Kettenpolymerisationen VIII: Verzweigungsreaktionen (*Schulz*).
44, 227.
- Klär- und Umwandlungspunkts-Regelmäßigkeiten in homologen Reihen von kristallin-flüssigen Substanzen, Deutung, II: Beitrag zur Morphologie der Flüssigkeiten (*Weygand und Gabler*). **48**, 148.
- Kohlendioxyd-Wasserstoff, Entmischung im Tremurohr (*Clusius und Dickel*).
44, 402.
- Kohlenoxyd, Adsorption an Glas (*van Itterbeek und Vereycken*). **48**, 137f.
- , Bildung bei der photochemischen, durch Chlor sensibilisierten Oxydation des Chlorals (*Alexander und Schumacher*). **44**, 59, 67, 314.
- Kohlenoxysulfid, Darstellung (*Eucken und Aybar*). **46**, 197.
- , Schmelzkurve bis 200 Atm. Druck (*Clusius und Weigand*). **46**, 1.
- und Cyanchlorid, Raman-Spektren (*Wagner*). **48**, 309.
- und Mischungen, Stoßanregung intermolekularer Schwingungen (*Eucken und Aybar*). **46**, 195.
- Kohlenstoffatom, gegenseitige Beeinflussung im — (*Förster*). **43**, 58.
- im gespannten Ringsystem, Bindungs-, Valenz- und Normalvalenzrichtungen (*Förster*). **43**, 72.
- , Valenzsystem (*Förster*). **43**, 64.
- Kohlenstoffringe, Ringspannungseffekte (*Förster*). **43**, 77.
- Kohlenwasserstoffe, aliphatische, Viscositätskoeffizienten (*Harms*). **44**, 29, 31, 37.
- Komplexität des Phosphorpentoxyds (*Smits*). **46**, 43.
- Konfiguration und Normalschwingungen des Hydrazins siehe Hydrazin.
- Koordinationsgläser (*Kordes*). **43**, 177.
- Kordinative Bindung von H-Atomen (*Hoyer*). **45**, 389.
- Koppelung, einheitliche, und Kettenkoppelung (*Schulz*). **43**, 29.
- Krebskranke und gesunde Zelle, Mechanismus der Anregungsvorgänge (*O. Schmidt*).
44, 194.
- Kristalle, endliche, Gleichgewichtsbedingungen (*Kaischew*). **48**, 82.
- Kristallgitter der Hydratcellulose (*Sauter*). **48**, 300.
- Kristalline und gewöhnliche Flüssigkeiten, Verzögerung von Umordnungen zwischen sowie zwischen deren Typen untereinander (*Weygand und Gabler*).
44, 69.
- Kristallin-flüssige Substanzen, einfache (dieselben). **46**, 270.
- , Deutung der Klär- und Umwandlungspunkts-Regelmäßigkeiten in homologen Reihen — II: Beitrag zur Morphologie der Flüssigkeiten (dieselben). **48**, 148.
- Kristallitgrößen, Bestimmung aus der Verbreiterung der Elektroneninterferenzen (*Schoon und Haul*). **44**, 109.
- Kristalloberflächen, elementare Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge (*Kaischew*).
48, 82.
- Kristallorientierung der Faserzellulosen (*Plötze und Person*). **45**, 193.
- Kristallpulverapparatur, neue (Raman-Spektren) (*Reitz*). **46**, 181.
- Kristallstruktur der Druckmodifikation des Salpeters (*Barth*). **43**, 448.
- der Säureverbindungen des Graphits (*Rüdorff*). **45**, 42.
- Krypton, Schmelzkurve bis 200 Atm. Druck (*Clusius und Weigand*). **46**, 1.
- Kunstharze, Einfrieren (*Ueberreiter*). **45**, 361.
- Kupfersulfat in Mischlösungen, Zähigkeiten (*Asmus*). **47**, 371ff.

- Ladungsellipsoid der *p*-Elektronenwolke für Benzol (*Henrici*). **47**, 105.
- Langketige Verbindungen. Mischungsentropie von Systemen mit — und ihre statistische Erklärung (*K. H. Meyer*). **44**, 383.
- Legierungen, halbmetallische. Elektrizitätsleitung und Diffusion in — IV: Elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft des α -Schwefelsilbers (*Reinhold und Schmitt*). **44**, 75.
- Leitfähigkeit, elektrische, des α -Schwefelsilbers (dieselben). **44**, 75, 98.
- — der Uranoxyde (*Hauffe*). **48**, 124.
- — und Thermokraft des α -Schwefelsilbers (*Reinhold und Schmitt*). **44**, 75.
- Licht, Einfluß auf Celluloseslösungen (*Steurer*). **47**, 127.
- Lichtabsorption aliphatischer Nitroverbindungen und Oxime (*Kortüm*). **43**, 271.
- der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, ihrer Ester und Salze (*Kortüm*). **43**, 418.
- einfacher Stickstoff-Sauerstoff-Säuren und ihrer Salze (*Kortüm und Finckh*). **48**, 32.
- gelöster Moleküle im elektrischen Feld. Anisotropie (*Kuhn, Dührkop und Martin*). **45**, 121.
- ungesättigter Verbindungen im langwelligen Ultravioletten und Sichtbaren. Deutung durch Elektronenwolkenschwingungen (*Henrici*) **47**, 93.
- Lichtbrechung. Ermittlung von Atomabständen aus der — I: Einfache Beziehung zwischen Ionenrefraktion, Ionenradius und Ordnungszahl der Elemente (*Kordes*). **44**, 249.
- — II. (*Kordes*). **44**, 327.
- Löslichkeit makromolekularer Stoffe VIII: Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht (*Schulz und Jirgensons*). **44**, 105.
- — IX: Trennung polymolekularer Gemische durch fraktionierte Fällung (*Schulz*). **46**, 137.
- Lösungen. Aufbau einer Theorie der — II: Bedeutung der partiellen molaren Größen in der Theorie der Lösungen (*Fredenhagen und Schulze*). **43**, 439.
- III: Besprechung der Dampfdruckkurven ausgew. binärer Systeme usw. (*Fredenhagen und Tramitz*). **46**, 313. Bemerkungen hierzu (*Bodenstein, Bonhoeffer und Joos*). **47**, 288.
- — IV: Begründung und Bedeutung der *van't Hoff'schen* Überdrucktheorie und Erwiderung auf die Bemerkungen der Herren *Bodenstein, Bonhoeffer und Joos* (*Fredenhagen und Tramitz*). **47**, 291.
- , Grenzflächenspannung gegen *Hg* (*Dunken*). **47**, 195.
- , ideal verdünnte, unterrichtsmäßige Behandlung der Gesetzmäßigkeiten (*Wagner*). **46**, 379.
- und Flüssigkeiten. Dispersion von — I: Präzisionsbestimmung des Brechungsindex (*Geffcken und Kruis*). **45**, 411.
- II: Dispersion des Wassers (*Kruis und Geffcken*). **45**, 438.
- und Pulver, radioaktive Untersuchungen (*Lieseberg*). **47**, 269.
- Lösungskräfte und zwischenmolekulare Kräfte (*Fredenhagen und Tramitz*). **46**, 337.
- Lösungsspektren. Zuordnung von Elektronenbanden in — II: Lichtabsorption aliphatischer Nitroverbindungen und Oxime (*Kortüm*). **43**, 271.
- III: Lichtabsorption der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, ihrer Ester und Salze (*Kortüm*). **43**, 419.
- IV: Lichtabsorption einfacher Stickstoff-Sauerstoff-Säuren und ihrer Salze (*Kortüm und Finckh*). **48**, 32.

Lösungsstrom. Modellversuch über das Zustandekommen des — (Dunken). 43, 243.
Luft, Entmischung im Trennrohr (*Clusius* und *Dickel*). 44, 403.

Makromolekulare Stoffe, Löslichkeit IX. (*Schulz*). 46, 137.

— Verbindungen. Mitteilung 216: Zur Gitterbestimmung des Kautschuks (*Sauter*). 48, 292.

Makrostruktur von Flüssigkeiten (*Ueberreiter*). 46, 158.

Manganan in Kristallen, Absorptionsspektrum (*Teltow*). 43, 198.

—, Berichtigung (*Teltow*). 44, 74.

Manganosalze, Ultrarotabsorption (*Dreisch* und *Kallscheuer*). 45, 27.

Manganoxyde, Fehlbauerscheinungen (*Jagitsch*). 44, 209.

Massenverteilungsfunktionen bei einheitlicher Koppelung (*Schulz*). 43, 33f.

— bei statistischer Koppelung (*Schulz*). 43, 38.

— ohne Koppelung (*Schulz*). 43, 28.

— von Polystyrolen (*Schulz*). 43, 52ff.

— und -kurven polymolekularer Stoffe (*Schulz*). 47, 165, 167.

Massenwirkungsgesetz und Assoziation (*Dunken*). 45, 202.

Mehrstufigkeit des Einfriervorgangs der Silicatgläser (*Smekal*). 48, 114.

Menthol in Dioxan, *l*-Menthol, dielektrische Polarisation und Assoziation (*W. Hückel* und *Schneider*). 47, 242, 244.

Mercaptane, aliphatische, Viscositätskoeffizienten (*Harms*). 44, 36f.

Mercerisierung der Cellulose, Veränderung des Gitters (*Sauter*). 43, 305.

Mercurihalogenide, Atom- und Elektronenpolarisation (*Linke*). 48, 195.

Methan, Adsorption an Glas (*van Itterbeck* und *Vereycken*). 48, 1397.

—, Schmelzkurve bis 200 Atm. Druck (*Clusius* und *Weigand*). 46, 1.

— und Mischungen, Stoßanregung intramolekularer Schwingungen (*Eucken* und *Aybar*). 46, 195.

—, Verbrennungswärme (*Blanck*). 43, 161.

Methan > halogensubstituierte Abkömmlinge, spektraler Übergang, Berichtigung (*Kohlrausch* und *Wagner*). 45, 93.

Methanderivate, methylierte, mit starrer Kette, freie Drehbarkeit (*Wagner*). 45, 341.

Methane, reine, und Methanmischkristalle, Abhängigkeit der Umwandlungs-temperaturen vom *D*-Gehalt (*Kruis*). 48, 334.

Methanisotope, Rotationsumwandlungen (*Schäfer*). 44, 146.

Methanol, Verbrennungswärme (*Blanck*). 43, 159.

— Viscositätskoeffizient (*Harms*). 44, 26.

Methanol-Cyclohexan, Dampfdruckkurven (*Fredenhagen* und *Tramitz*). 46, 369.

Methanol-Heptan, Grenzflächenspannung gegen *Hg* (*Dunken*). 47, 204.

— in *CCl₄*, molare Raumbeanspruchung (*Harms*). 46, 97.

Methazonsäure in *NaOH*, Lichtabsorption (*Kortüm*). 43, 279.

N-Methylacetamid, Raman-Spektrum (*Kohlrausch* und *Seka*). 43, 355, 361.

Methylalkohol s. Methanol.

N-Methylalkyliden-amine, Raman-Spektren (*Kahovec*). 43, 369, 373.

Methyläthyl- und *n*-propylketon, Raman-Spektrum (*Kohlrausch* und *Seka*). 43, 359.

Methylecellulose, Bestrahlung (*Steurer*). 47, 139.

Methylecellulose, Darstellung, Einfluß von Licht auf die Lösung (*Steurer*). 47, 129.

—, osmotische Drucke (*Boissonnas* und *K. H. Meyer*). 44, 394.

- Methylcellulose, UV-Absorption (*Steurer*). **47**, 145.
 Methylcellulosen, Messungen an (Erwiderung an *Boissonnas* und *K. H. Meyer*) (*Schulz*). **45**, 110.
 Methylchloroform, Raman-Spektrum (*Wagner*). **45**, 356.
 Methylecyclohexanole und -cyclohexanone, isomere, Viscositätskoeffizienten (*Harms*). **44**, 36.
 Methylenblau, Absorptionsmaximum (*Förster*). **48**, 28.
 Methylenbromojodid, Methylenchlorobromid und -chlorojodid, Raman-Spektren (*Bacher* und *Wagner*). **48**, 191ff.
 Methylenderivate, Raman-Effekt (*Wagner*). **45**, 69.
 Methylengruppe, schematisierte Schwingungsformen (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 251.
 Methylenjodid, Raman-Spektrum (*Bacher* und *Wagner*). **48**, 195.
 Methylenrot, Absorptionsmaximum (*Förster*). **48**, 28.
 Methylisopropylketon, Raman-Spektrum (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355.
 Methyljodid, Dipolmoment, Löslichkeit in H_2O (*Harms*). **43**, 258.
 Methylnitramid in HCl , Absorptionskurve (*Kortüm* und *Finckh*). **48**, 45.
 Methylnitrosohydroxylamin, Absorptionskurve (dieselben). **48**, 47.
N-Methylpyrrolidin, Raman-Spektrum (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 249, 267.
 Methylradikale, Auftreten beim thermischen Zerfall des Äthans unter höherem Druck (*Theile*). **44**, 45.
 Methylthioharnstoff, Raman-Spektrum (*Kohlrausch* und *Wagner*). **45**, 235.
Michlers Hydrolblau, Absorptionsmaximum (*Förster*). **48**, 28.
 Mischkristalle, verdünnte, mit MnO_4^- , CrO_4^{2-} , VO_4^3- und MnO_4^{2-} -Ionen (*Teltow*). **43**, 199.
 Mischlösungen, wäßrige, starker Elektrolyte, Zähigkeit von — (*Asmus*). **47**, 365.
 Mischungsentropie von Systemen mit langkettigen Verbindungen und ihre statistische Erklärung (*K. H. Meyer*). **44**, 383.
 Mischungsformel, gaskinetische, zur Darstellung der Zähigkeit binärer Gasgemische (*Schröer*). **43**, 103.
 Mischungswärme aliphatischer Alkohole in Hexan (*Blanck*). **43**, 158.
 — von Dipolbildnern (*K. L. Wolf* und *Harms*). **44**, 363, 368.
 —, molare, von Äthanol in Cyclohexan (*Harms*). **46**, 94.
 — — — und von Wasser in Dioxan (*K. L. Wolf*, *Dunken* und *Merkel*). **46**, 308.
 — — von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff (dieselben). **46**, 300.
 Mischungswärmen in ihrer Abhängigkeit von den Molenbrüchen und den *K*-Werten (*Fredenhagen* und *Tramitz*). **46**, 326.
 — von Lösungen und Dampfdruckkurven (Aufbau einer Theorie der Lösungen III.) (dieselben). **46**, 313.
 Molare Größen, partielle, Bedeutung der — in der Theorie der Lösungen (*Fredenhagen* und *Schulze*). **43**, 439.
 Molekulargewicht, Abhängigkeit der Löslichkeit vom (*Schulz* und *Jirgensons*). **46**, 105.
 Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen VIII: Verteilungsfunktionen polymolekularer Stoffe und ihre Ermittlung durch Zerlegung in Fraktionen (*Schulz*). **47**, 155.
 Moleküle, gelöste, Anisotropie der Lichtabsorption im elektrischen Feld (*Kuhn*, *Dührkop* und *Martin*). **45**, 121.

- Molekülkonstanten der Methylenderivate, versuchsweise Berechnung (*Wagner*). **45**, 84.
- Molenbrüche, Beziehungen zwischen den *p*- und *K*-Werten und den — (*Fredenhagen* und *Tramitz*). **46**, 335.
- Molrefraktionen von Glassystemen, sich aus konzentrationsunabhängigen (konstanten) Refraktionsinkrementen der verschiedenen Atomarten zusammensetzend (*Kordes*). **43**, 121.
- Molvolumina binärer Gläser, Abhängigkeit von der Zusammensetzung (*Kordes*). **43**, 137.
- flüssiger Stoffe, Einfluß auf die Dampfdruckkurven ihrer binären Gemische (Erwiderung an *H. Frahm*) (*Fredenhagen*). **48**, 219.
- Molwärme, Messung der — sehr verdünnter Gase, Ausgestaltung der Wärmeleitfähigkeitsmethode durch gleichzeitige Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten (*Eucken* und *Krome*). **45**, 175.
- Molwärmen der kondensierten Gase CD_4 und CH_3D (*Clusius* und *Popp*). **46**, 63.
- Monochloressigsäure, Nachprüfung der Quantenausbeute der Hydrolyse von — (*Kückler* und *Pick*). **45**, 116.
- Monochloropren, Polymerisation, dielektrische Daten der Benzollösung (*Sakurada* und *Lee*). **43**, 251.
- Monodeuteriomethan, Gewinnung (*Clusius* und *Popp*). **46**, 73.
- , kondensiertes, Molwärme, Schmelz- und Umwandlungswärme (dieselben). **46**, 43.
- , Schmelzkurve bis 200 Atm. Druck (*Clusius* und *Weigand*). **46**, 1.
- Monotropie des Cyans (*Smits*). **46**, 55.
- Monovinylacetat, Polymerisation, dielektrische Daten der Benzollösung (*Sakurada* und *Lee*). **43**, 251.
- Morphologie der Flüssigkeiten: über den *Stefanschen Satz* (*K. L. Wolf* und *Klapproth*). **46**, 276.
- chemische, der Flüssigkeiten: einfache kristallin-flüssige Substanzen (*Weygand* und *Gabler*). **46**, 270.
- Mutationstheorie der Krebsentstehung (*O. Schmidt*). **44**, 196.
- Nachwirkung, elastische, im Glaszustande, Mechanismus (*Smekal*). **44**, 295.
- Naphthalen, Bestimmung der *p*-Elektronenraumerfüllung (*Henrici*). **47**, 99.
- Naphthalin, Bestimmung der *p*-Elektronenraumerfüllung (*Henrici*). **47**, 99.
- , Gesamt-Radiusmittel (*O. Schmidt*). **47**, 31.
- Natriumhyponitrit in $NaOH$, Absorptionskurve (*Kortüm* und *Finckh*). **48**, 41.
- Natriumnitrat, -nitrit, -pernitrit in Lösungen, Absorptionskurven (dieselben). **48**, 36.
- s. a. *Salpeter*.
- Natriumnitrit in $NaOH$, Absorptionspektrum (*Kortüm*). **43**, 421.
- Natroncellulose, Frage der Faserperiode I. (*Sobue*). **43**, 329.
- Natroncellulosen, Bildungsbereiche, Röntgenfaserdiagramme (*Sobue*, *Kiessig* und *Heß*). **43**, 309, 312, 314ff.
- Beziehungen zu den bekannten Alkalicellulosen und zu natürlicher Cellulose bzw. Hydratcellulose, Zusammensetzung (dieselben). **43**, 309, 312, 314f., 320ff.

- Natron-Silicatgläser, Dehnungsversuche zur Berechnung der Relaxationskonstanten nach Messungen von *Taylor* und *Dear* (*Rötger*). 48, 108.
- Nebenvalenz des Wasserstoffs (*Hoyer*). 45, 392.
- Neonisotope, teilweise Trennung im Trennrohr (*Clusius* und *Dickel*). 44, 405.
- , völlige Trennung (dieselben). 48, 50.
- Neutronen, chemische Prozesse beim Einfang von — durch Brom (*Sueß*). 45, 297.
- Nickel, physikalische und aktivierte Adsorption von *H* an —, calorimetrische Untersuchungen (*Eucken* und *Hunsmann*). 44, 163.
- Nitramid in *HCl*, Absorptionskurve (*Kortüm* und *Finckh*). 48, 38, 43.
- p*-Nitrobenzalanilin, Absorptionskurve, Dipolmoment (*Hertel* und *Schinzel*). 48, 297, 306.
- p*-Nitrobenzal-*p'*-anisidin, Absorptionskurve (dieselben). 48, 298.
- p*-Nitrobenzal-*p'*-dimethylaminoanilin, Absorptionskurve, Dipolmoment (dieselben). 48, 298, 307.
- Nitrobenzol, Dipolmoment, Löslichkeit in *H₂O* (*Harms*). 43, 258.
- , elektromere Grenzstrukturen (*Kortüm*). 43, 274 Anm. 2.
- , Lichtabsorption in Wasser (*Kortüm*). 43, 273.
- Nitrocellulose als Flüssigkeit mit fixierter Struktur (*Ueberreiter*). 48, 204.
- , innere und äußere Weichmachung (derselbe). 48, 204, 208.
- Nitrocellulose—Aceton, osmotischer Druck und Zustand des Lösungsmittels im System —, Bemerkungen zu Arbeiten von *Schulz* (*Boissonnas* und *K. H. Meyer*). 44, 392.
- — Erwiderung (*Schulz*). 45, 110.
- Nitrocellulosen, Fällungsversuche (*Schulz* und *Jirgensons*). 46, 113.
- p*-Nitrocinnamalanilin, Absorptionskurve (*Hertel* und *Schinzel*). 48, 299.
- p*-Nitrocinnamal-*p'*-dimethylaminoanilin, Absorptionskurve, Dipolmoment (dieselben). 48, 300, 307.
- p*-Nitro-dimethylanilin, -nitrosobenzol, Absorptionsspektren, Dipolmomente (*Hertel* und *Lebok*). 47, 319ff., 322.
- Nitroessigsäures Kalium, Absorptionsspektrum (*Kortüm*). 43, 285.
- Nitroform-Kalium in *NaOH*, Lichtabsorption (*Kortüm*). 43, 279.
- Nitroform-anion, Verzweigung des mesomeren Systems (*Kortüm*). 43, 283.
- Nitrohydroxylamin in *NaOH*, Absorptionskurve (*Kortüm* und *Finckh*). 48, 47f.
- Nitromethan, Raman-Spektrum (*Reitz* und *Wagner*). 43, 350.
- in *HCl*, Absorption (*Kortüm* und *Finckh*). 48, 45.
- in *HCl* und in *NaOH*, Absorption (*Kortüm*). 43, 279, 281, 285.
- Nitroparaffin, Anionen (*Kortüm*). 43, 277.
- o*-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)OD$, Darstellung, Absorptionsspektrum (*Hoyer*). 45, 400ff.
- Nitrosobenzol, physikalisch-chemische Eigenschaften und elektrochemischer Reduktionsmechanismus der chromophoren Gruppe — (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren II) (*Hertel* und *Lebok*). 47, 315.
- , *p*-Nitroso-chlorbenzol, -diäthylanilin, -dimethylanilin, -phenol, Absorptionsspektren, Dipolmomente (dieselben). 47, 319, 322.
- p*-Nitrosodimethylanilin, Absorption in Hexan (*Kuhn*, *Dührkop* und *Martin*). 45, 136, 150.
- , Dichroismus (dieselben). 45, 145ff.
- , Dipolmoment (dieselben). 45, 125.

- Nitrosoverbindungen, aromatische, Absorptions- und Basizitätsmessungen, Dipolmomente, Reduktionsmechanismus, Stromstärke-Kathodenpotentialkurven, Titrationskurven (*Hertel* und *Lebok*). **47**, 315.
- c*-Nitrostyrol, mesomeres System, Absorptionsspektrum in *NaOH* und in *HCl* (*Kortüm*). **43**, 287f.
- Nitroverbindungen, aliphatische, Lichtabsorption (*Kortüm*). **43**, 271.
- n*-Nonan, Verbrennungswärme (*Blanck*). **43**, 161.
- Nonan-*n*-Propanol, Grenzflächenspannung gegen *Hg* (*Dunken*). **47**, 206.
- p-n*-Noxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzol, kristallin-flüssige Eigenschaften (*Weygand* und *Gabler*). **44**, 73.
- Normalschwingungen und Konfiguration des Hydrazins siehe Hydrazin.
- Nullpunktsentropie bei eingefrorenen Flüssigkeiten (*Ueberreiter*). **46**, 160.
- Oberflächenlösungen, Bildung, gasähnliches Verhalten (*Dunken*). **43**, 242.
- Octamethylcellobiose, UV-Absorption (*Steurer*). **47**, 145.
- n*-Octan, Verbrennungswärme (*Blanck*). **43**, 161.
- , Viscositätskoeffizient (*Harms*). **44**, 26.
- Octohydrochrysene, Gesamt-Radiusmittel (*O. Schmidt*). **47**, 34.
- Octylsäure, Viscositätskoeffizient (*Harms*). **44**, 31.
- Onsager-Fuoss*sche Theorie der Zähigkeitserhöhung (*Asmus*). **47**, 359, 369.
- Ordnungszahl der Elemente, Ionenrefraktion und Ionenradius, Beziehungen (*Kordes*). **44**, 249.
- , Verhältnis zu den reziproken univalenten Ionenradien (*Kordes*). **43**, 226.
- Organische Stoffe, Absorptionsspektren in H_3PO_4 und in H_2SO_4 (*Bandow*). **45**, 156.
- Orientierungspolarisation von Dipolbildnern (*K. L. Wolf* und *Harms*). **44**, 363. **368**, 371.
- Orthosilicate, kristallisierte, Molrefraktion (*Kordes*). **43**, 133f.
- Ortho- und Parawasserstoff, thermische und calorische Differenzeffekte (zugleich Entgegnung an *Cohen* und *Urey*) (*Schäfer*). **45**, 451.
- Osmiumtetroxyd, Brechungsexponent und Dielektrizitätskonstante (*Linke*). **48**, 193.
- Osmotischer Druck II. (*Frahm*). **48**, 119.
- —, Überdrucktheorie von *van 't Hoff*, Einwände gegen (*Fredenhagen* und *Tramitz*). **47**, 292.
- —, Unterdrucktheorie (dieselben). **47**, 297.
- — und Zustand des Lösungsmittels im System Aceton—Nitrocellulose, Bemerkungen zu Arbeiten von *Schulz* (*Boissonnas* und *K. H. Meyer*). **44**, 392.
- — Erwiderung (*Schulz*). **45**, 110.
- Oxalylechlorid, Raman-Spektrum (*Kohlrausch* und *Wittek*). **48**, 173.
- Oxime, aliphatische, Anionen (*Kortüm*). **43**, 277.
- , Lichtabsorption (*Kortüm*). **43**, 271.
- p*-Oxybenzaldehyd, Raman-Spektrum (*Reitz*). **46**, 187.
- Oxydation, photochemische durch Brom sensibilisierte, von Chloral (*Stauff* und *Schumacher*). **48**, 154.
- Packungseffekte bei binären und pseudobinären Gläsern (*Kordes*). **43**, 173.
- Palladium, Diffusion von H_2 und von D_2 in — II. (*Jost* und *Widmann*). **45**, 285.
- Palladium-Wasserstoff-System, Wanderungsgeschwindigkeit der Protonen im elektrischen Feld in der α -Phase des — — — (*Wagner* und *Heller*). **46**, 242.

- Paraffine, Thermochemie (*Blanck*). **43**, 153.
 Paraffinöl - Cyclopentanol. Paraffinöl- CCl_4 . Grenzflächenspannung gegen *Hg* (*Dunken*). **47**, 207.
 Paraldehyd, Raman-Spektrum (*Kahovec*). **43**, 369.
 Para- und Orthowasserstoff, thermische und calorische Differenzeffekte (zugleich Entgegnung an *Cohen* und *Urey*) (*Schäfer*). **45**, 451.
p-Elektronen siehe Elektronen.
 Pentacen, Bestimmung der *p*-Elektroneuraumfüllung (*Henrici*). **47**, 99.
n-Pentadecan, Verbrennungswärme (*Blanck*). **43**, 161.
 Pentaerythrit und verwandte Molekülformen, Raman-Effekt (*Ballaus* und *Wagner*). **45**, 165.
 Pentamethylenoxyd. Molekülspktrum (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 260.
n- und *i*-Pantan, Verbrennungswärme (*Blanck*). **43**, 161.
n-Pentanol, Verbrennungswärme (*Blanck*). **43**, 159.
 Periodisches System und Ionenradien I (*Kordes*). **43**, 213.
 — II: Berechnung der Ionenradien mit Hilfe atomphysikalischer Größen (*Kordes*). **48**, 91.
 Permanganation in Kristallen, Absorptionsspektrum (*Teltow*). **43**, 198.
 — — Berichtigung (*Teltow*). **44**, 74.
 Persalpetrige Säure, Absorptionsspektrum (*Kortüm* und *Finckh*). **48**, 34.
 Persistenzfunktion der Mischungszähigkeit binärer Gasgemische (*Schröer*). **43**, 107.
 Phenanthren, Gesamt-Radiusmittel (*O. Schmidt*). **47**, 33.
 Phenol, Absorptionskoeffizient in CCl_4 und Konzentration (*Kempter* und *Mecke*). **46**, 234.
 —, Absorptionsspektrum im nahen Ultrarot (*Rumpf* und *Mecke*). **44**, 300.
 —, Assoziationsgleichgewicht in CCl_4 (*Kempter* und *Mecke*). **46**, 237.
 —, Dipolmoment, Löslichkeit in H_2O (*Harms*). **43**, 258.
 in CCl_4 , molare Mischungswärme (*K. L. Wolf*, *Dunken* und *Merkel*). **46**, 300.
 —, Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtabsorption der ar. CH-Bande in CCl_4 (*Kempter* und *Mecke*). **46**, 240.
 —, Lage der breiten OH-Bande (dieselben). **46**, 230.
 —, Übermolekülbildung (*K. L. Wolf*, *Dunken* und *Merkel*). **46**, 292.
 Phenolphthalein + Piperin, glasisches (*Kordes*). **43**, 185.
 Phenylendiamine, Dipolmomente (*Linke*). **46**, 261.
 β -Phenylnitro-äthan und -methan in *NaOH*, Absorptionsspektren (*Kortüm*). **43**, 285.
 Phenylnitromethan, β -Phenylnitroäthan, Lichtabsorption in Wasser (*Kortüm*). **43**, 273.
 N-Phenylpyrrolidin, Raman-Spektrum (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 249, 269.
 Phosgen bei der durch Brom sensibilisierten photochemischen Oxydation des Chlorals (*Stanff* und *Schumacher*). **48**, 156.
 —, Bildung bei der photochemischen durch Chlor sensibilisierten Oxydation des Chlorals (*Alexander* und *Schumacher*). **44**, 314.
 Phosphore, technische, Adsorptionsuntersuchungen (*Lieseberg*). **47**, 286.
 Phosphorfluorid, Brechungsexponent (*Linke*). **48**, 193.
 Phosphorpentooxyd, Komplexität (III) (*Smits* und *Mitarb*). **46**, 43.
 Phosphorwasserstoff, Schmelzkurve bis 200 Atm. Druck (*Clusius* und *Weigand*). **46**, 1.

- Photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Chloral durch Chlor (*Alexander und Schumacher*). **44**, 313.
— Reaktion zwischen Chlor und Chloral (dieselben). **44**, 57.
Piperidin, *NH*-Frequenzen (*Kohlrausch und Reitz*). **45**, 259.
Piperin + Phenolphthalein, — + *SbJ₃*, glasiges (*Kordes*). **43**, 185ff.
Plancksche Ansätze und die Abweichungen der für Vermischungsvorgänge aufgestellten Bedingungsgleichungen (*Fredenhagen und Tramitz*). **46**, 329.
Planckscher Ansatz in „Aufbau einer Theorie der Lösungen III“ von *Fredenhagen und Tramitz* (*Bodenstein, Bonhoeffer und Joos*). **47**, 288.
— — Entgegnung (*Fredenhagen und Tramitz*). **47**, 309.
Planckscher Idealprozeß und die für Gase gewonnenen Gesetzmäßigkeiten (*Fredenhagen und Tramitz*). **46**, 332.
Plasmashwingungen (*Henrici*). **47**, 96.
Platin und *Pt*-Legierungen mit *Rh* und *Ru*, katalytische *NH₃*-Oxydation bei kleinen Drucken an — (*Krauß und Schulte*). **45**, 1.
Polarisation, dielektrische, und Assoziation alicyclischer Alkohole (*W. Hückel und Schneider*). **47**, 227.
. spezifische, und Dipolmoment von Cellulosederivaten und Verwandten (*Sakurada und Lee*). **45**, 246.
Polarisationsmessungen an Methylenderivaten (*Wagner*). **45**, 88.
Polychloropren, Darstellung, dielektrische Daten der Benzollösung (*Sakurada und Lee*). **43**, 248f.
Polydivinylbenzol, Formelbild (*Ueberreiter*). **45**, 369.
Polyinden, Polymerisationsgrad, spezifische Polarisation (dieselben). **43**, 254.
Polyisobutylene wachsenden Molekulargewichts, Volumenkurven (*Ueberreiter*). **45**, 365.
Polymerisation, thermische, von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln (*Schulz, Dinglinger und Husemann*). **43**, 385.
— —, Primärreaktion (*Breitenbach*). **45**, 101.
— — —, Erwiderung (*Schulz, Dinglinger und Husemann*). **45**, 105.
Polymerisationsgleichgewichte (*Schulz*). **43**, 39.
Polymethacrylsäureester, Fällungsversuche (*Schulz und Jirgensons*). **46**, 106.
Polymolekulare Gemische, Trennung durch fraktionierte Fällung (*Schulz*). **46**, 137.
— Stoffe, Verteilungsfunktionen und ihre Ermittlung durch Zerlegung in Fraktionen (*Schulz*). **47**, 155.
Polymolekularität, Einfluß verschiedener Reaktionsarten (*Schulz*). **43**, 25.
 β -Polyoxymethylenkristalle, Aufbau, Untersuchung mit dem Universal-Elektronenmikroskop (*v. Ardenne und Beischer*). **45**, 465.
Polystyrol, mechanisch verformtes, Erhitzungs- und Abkühlungskurven (*Ueberreiter*). **48**, 214.
— mit Divinylbenzol, Formelbild, Volumenkurven (derselbe). **45**, 369f.
— Verteilung des Molekulargewichts in Polymerisaten des — (*Schulz und Dinglinger*). **43**, 47.
Polystyrol-Benzol, dielektrische Daten (*Sakurada und Lee*). **43**, 253.
Polystyrole, Fällungsversuche (*Schulz und Jirgensons*). **46**, 106.
— in 20%iger Lösung, *K_m*-Konstanten (*Schulz, Dinglinger und Husemann*). **43**, 389.
—, Molekulargewichte und Viscositäten (*Schulz*). **44**, 228.

- Polystyrole, Temperaturabhängigkeit der Fällbarkeit (*Schulz*). **46**, 148.
 Polyvinylacetat - Benzol, dielektrische Daten (*Sakurada und Lee*). **43**, 251.
 Präzisionsdichten, Apparatur zur Bestimmung (*Harms*). **46**, 87.
 Primärreaktion der thermischen Polymerisation des Styrols (*Breitenbach*). **45**, 101.
 —, Erwiderung (*Schulz, Dinglinger und Husemann*). **45**, 105.
 Propan, Verbrennungswärme (*Blanck*). **43**, 161.
n- und *i*-Propanol, Verbrennungswärme (*Blanck*). **43**, 159.
n- und *i*-Propanol - Heptan, *n*-Propanol - Nonan, Grenzflächenspannung gegen *Hg* (*Dunken*). **47**, 205f.
n-Propanol s. a. Propylalkohol.
i-Propanol in Cyclohexanol, dielektrische Polarisation und Assoziation (*W. Hückel und Schneider*). **47**, 240.
i-Propanol s. a. Isopropanol, Isopropylalkohol.
 Propionamid, Raman-Spektrum (*Reitz und Wagner*). **43**, 341, 344f., 353.
 Propionsäure, Raman-Spektrum (dieselbem.). **43**, 345.
N-n-Propylacetamid, Raman-Spektrum (*Kohlrausch und Seka*). **43**, 355, 361.
 Propyl-alkohol, -amin, -bromid, -chlorid, -mercaptan, Raman-Spektren (*Radinger und Wittek*). **45**, 337ff.
 Propyl-alkohol, -bromid, -chlorid, -jodid, Dipolmomente, Löslichkeiten in H_2O (*Harms*). **43**, 258.
n- und *i*-Propylderivate, freie Drehbarkeit (*Radinger und Wittek*). **45**, 329.
 Propylenoxydderivate, Raman-Spektren, freie Drehbarkeit (*Ballaus und Wagner*). **45**, 272.
 Protonen, Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld in der α -Phase des Systems *Pd-H* (*Wagner und Heller*). **46**, 224.
 Pseudobinäre Glassysteme, Refraktion (*Kordes*). **43**, 126f.
 — und binäre Gläser ohne nennenswerte Packungseffekte (*Kordes*). **43**, 173.
 Pseudoisoxyanin, Absorptionsmaximum (*Förster*). **48**, 16.
 Pulver und Lösungen, radioaktive Untersuchungen (*Lieseberg*). **47**, 269.
 Pyramidon, Raman-Spektrum (*Reitz*). **46**, 188.
 Pyren, Gesamt-Radiusmittel (*O. Schmidt*). **47**, 34.
 Pyrrolidin, Raman-Spektrum (*Kohlrausch und Reitz*). **45**, 249, 259, 267.
 Quantenausbeute, Nachprüfung der — der Hydrolyse von $ClCH_2 \cdot COOH$ (*Küchler und Pick*). **45**, 116.
 Quantenmechanische Rechnungen zur Theorie der organischen Farbstoffe I. II (*Förster*). **47**, 245; **48**, 12.
 Quantenzustände von Farbstoffmodellen, Energiewerte W_j (*Förster*). **47**, 259.
 Quarzkondensator, neuer, schematische Darstellung (*Wulff und Schwindt*). **44**, 352.
 Quecksilber, Grenzflächenspannung von Lösungen gegen — (*Dunken*). **47**, 195.
 —, Viscositätskoeffizient (*Harms*). **44**, 26.
 Radienmittel der Aromaten (*O. Schmidt*). **47**, 19.
 Radikale, freie, Dipolmomentmessungen (*Karagunis und Jannakopoulos*). **47**, 343.
 Radioaktive Untersuchungen an Lösungen und Pulvern (*Lieseberg*). **47**, 269.
 Radiumchloridlösung, Emanationsabgabe, Beeinflussung (*Lieseberg*). **47**, 271ff.
 Radius, Wirkung und Beweglichkeit der polaren *OH*-Gruppe in Alkoholen (*K. L. Wolf*). **43**, 20.

- Raman-Effekt. Mitteilung 100: Borsäure-Ester (*Kahovec*). **43**, 109.
 — Mitteilung 101: Jodlderivate $X \cdot CH_2J$ (*Bacher* und *Wagner*). **43**, 191.
 — Mitteilung 103: Stickstoffkörper XIII: Carbaminsäureester (*Wagner*). **43**, 333.
 — Mitteilung 104: Stickstoffkörper XIV: Säureamide, Harnstoff, Guanidinhydrochlorid (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 339.
 — Mitteilung 105: Stickstoffkörper XV: Alkylierte Säureamide (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355.
 — Mitteilung 106: Stickstoffkörper XVI: Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminen (1. Mitteilung) (*Kahovec*). **43**, 364.
 — Mitteilung 107: Methylenderivate (*Wagner*). **45**, 69.
 — Mitteilung 108: Der spektrale Übergang $X Y_4 \rightarrow X Z_4$; Berichtigung (*Kohlrausch* und *Wagner*). **45**, 93.
 Mitteilung 109: Pentaerythrit und verwandte Molekülformen (*Ballaus* und *Wagner*). **45**, 165.
 — Mitteilung 110: Stickstoffkörper XVII: (Thioacetamid und Thioharnstoff) (*Kohlrausch* und *Wagner*). **45**, 229.
 — Mitteilung 111: Gesättigte heterocyclische Verbindungen (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 249.
 — Mitteilung 112: Freie Drehbarkeit V: Isobutyl- und Propylenoxydderivate (*Ballaus* und *Wagner*). **45**, 272.
 — Mitteilung 113: Freie Drehbarkeit VI: *n*- und *i*-Propylderivate (*Radinger* und *Wittek*). **45**, 329.
 — Mitteilung 114: Freie Drehbarkeit VII: Methylierte Methanderivate mit starrer Kette (*Wagner*). **45**, 341.
 — Mitteilung 115: Rotationsisomerie VIII: Vinyl-, Acetyl-, Isopropenyl-, Allylderivate (*Kahovec* und *Kohlrausch*). **46**, 165.
 Mitteilung 116: Die neue Kristallpulverapparatur (*Reitz*). **46**, 181.
 Mitteilung 117: Rotationsisomerie IX: Alkylpolyhaloide (*Kahovec* und *Wagner*). **47**, 48.
 Mitteilung 118: Rotationsisomerie X: Dihalogenäthane (*Kohlrausch* und *Wittek*). **47**, 55.
 — Mitteilung 119: Tetrachloräthylen (*Wittek*). **48**, 1.
 — Mitteilung 120: Rotationsisomerie XI: Halogensubstituierte Butane (*Kahovec* und *Kohlrausch*). **48**, 7.
 — Mitteilung 121: Butadien, homogen und in Lösung (*Bradaes* und *Kahovec*). **48**, 63.
 — Mitteilung 122: Beiträge zur Frage der Assoziation des Formamids (*Kahovec* und *Waßmuth*). **48**, 70.
 — Mitteilung 124: Cyclohexan und Oxalylechlorid (*Kohlrausch* und *Wittek*). **48**, 177.
 — Mitteilung 125: Chlortrifluormethan (*Kahovec* und *Wagner*). **48**, 188.
 — Mitteilung 126: Kohlenoxysulfid und Cyanchlorid (*Wagner*). **48**, 309.
 — Mitteilung 127: Stickstoffkörper XIX: Chinuclidin (*Wagner*). **48**, 316.

Raman-Spektren:

- Acetamid (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 341, 343, 345, 353. (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355.
 Acetimidoäthylester (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 359.
 — Acetylderivate (*Kahovec* und *Kohlrausch*). **46**, 165.

Raman-Spektren:

- *N*-alkylierte Säureamide (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355.
- *N*-alkylierte Trimethylen-triamine (*Kahovec*). **43**, 369, 373.
- Allylderivate (*Kahovec* und *Kohlrausch*). **46**, 165.
- Allyljodid (*Bacher* und *Wagner*). **43**, 195.
- Ameisensäure (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 345.
- Amine (*Kahovec*). **43**, 364.
- Antipyrin (*Reitz*). **46**, 188.
- *N*-Äthylacetamid (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355, 359, 361.
- Äthylbenzol (*Bacher* und *Wagner*). **43**, 197.
- Äthylen (*Förster*). **43**, 60.
- Äthylenimin (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 265.
- Äthylenoxyd (*Ballaus* und *Wagner*). **45**, 278. (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 262.
- Äthylidenderivate (*Wagner*). **45**, 352.
- *N*-Äthylpyrrolidin (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 249, 269.
- Benzylalkohol, -amin, -bromid, -chlorid, -jodid, -mercaptan (*Bacher* und *Wagner*). **43**, 197.
- Bicyclo-(1,2,2-)aza-1-heptan (*Wagner*). **48**, 316.
- Borsäure-ester, -triacetat (*Kahovec*). **43**, 110ff.
- Butadien (*Bradacs* und *Kahovec*). **48**, 64, 68.
- Butan (*Radinger* und *Wittekk*). **45**, 330, 335.
- *N*-Butylacetamid (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355, 361.
n-Butylbromid, -chlorid, -jodid, -mercaptan (*Kahovec* und *Kohlrausch*). **48**, 8f.
t-Butylderivate (*Wagner*). **45**, 352.
- *n*-Butyramid (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 341, 353. (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 359.
- Carbaminsäureester (*Wagner*). **43**, 333. (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 359.
- Carbonation (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 350.
- Chinuclidin (*Wagner*). **48**, 316.
Chlorbromäthan (*Kohlrausch* und *Wittekk*). **47**, 57.
- Chlortrifluormethan (*Kahovec* und *Wagner*). **48**, 188.
- Cyanchlorid (*Wagner*). **48**, 309.
- Cyclobutan (*Förster*). **43**, 60.
- Cyclohexan (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 252 f. (*Kohlrausch* und *Wittekk*). **48**, 177.
- Cyclopantan (*Förster*). **43**, 60. (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 252.
- Cyclopropan (*Förster*). **43**, 60. (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 262.
- Diäthylharnstoff, symm. und asymm. (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 363.
- Dibromäthan (*Kohlrausch* und *Wittekk*). **47**, 58, 63.
- Dibrompropan (*Kahovec* und *Wagner*). **47**, 51f.
- Dichloräthan (*Kohlrausch* und *Wittekk*). **47**, 56.
- Dichlorpropan (*Kahovec* und *Wagner*). **47**, 52.
- Dihalogenäthane (*Kohlrausch* und *Wittekk*). **47**, 55.
- Dihalogenpropane, isomere (*Kahovec* und *Wagner*). **47**, 49.
- Diisopropylketon (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355.
- Dijodäthan, Dijodpropan (*Kahovec* und *Wagner*). **47**, 51ff.
- *N*-Dimethylacetamid (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355, 362.
- Dimethyläthylen, cis- und trans- (*Kahovec*). **43**, 369.

Raman-Spektren:

- Dimethylharnstoff (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 362.
- Dimethylthioharnstoff (*Kohlrausch* und *Wagner*). **45**, 235.
- Epibrom-, -chlor-, -cyan-, -jodhydrin, Epiphydrinalkohol, -carbonsäure (*Ballaus* und *Wagner*). **45**, 282f.
- Essigborsäureanhydrid (*Kahovec*). **43**, 111, 117f.
- Essigsäure (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 345.
- Essigsäure-äthyl- und -methylester (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 359.
- Formamid (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 345, 352. (*Kahovec* und *Waßmuth*). **48**, 70, 75.
- Glycid (*Ballaus* und *Wagner*). **45**, 281.
- Guanidinhydrochlorid (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 339, 350, 354.
- Harnstoff (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 339, 348, 354. (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355.
- Heterocyclische gesättigte Verbindungen (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 249.
- Hexa-chlor- und -methyl-benzol (*Reitz*). **46**, 190.
- Hydrazin (*Schäfer*). **43**, 409. (*Fresenius* und *Karweil*). **44**, 6. (*Goubeau*). **45**, 237.
- Hydrazinium(di)chlorid (*Goubeau*). **45**, 245.
- Iminoessigsäureäthylester (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 359.
- Isobutan (*Ballaus* und *Wagner*). **45**, 275; (*Radinger* und *Wittek*). **45**, 332, 338.
- Isobutylderivate (*Ballaus* und *Wagner*). **45**, 272, 283.
- Isopentan (*Kahovec* und *Wagner*). **47**, 54.
- Isopropenylderivate (*Kahovec* und *Kohlrausch*). **46**, 165.
- Isopropyl-alkohol, -amin, -bromid, -chlorid, -mercaptan (*Radinger* und *Wittek*). **45**, 337ff.
- Isopropylderivate (*Wagner*). **45**, 348.
- Isopropylidenderivate (*Wagner*). **45**, 354.
- Kohlenoxysulfid (*Wagner*). **48**, 309.
- Kristallpulverapparatur (*Reitz*). **46**, 181.
- N-Methylacetamid (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355, 361.
- N-Methylalkylidenamine (*Kahovec*). **43**, 369, 373.
- Methyl-äthyl- und -n-propylketon (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 359.
- Methylchloroform (*Wagner*). **45**, 356.
- Methylenbromoijodid, Methylen-chlorobromid, -chlorojodid, -jodid (*Bacher* und *Wagner*). **48**, 191ff.
- Methylenderivate (*Wagner*). **43**, 69.
- Methylisopropylketon (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355.
- N-Methylpyrrolidin (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 249, 267.
- Methylthioharnstoff (*Kohlrausch* und *Wagner*). **45**, 235.
- Nitromethan (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 350.
- Oxalylchlorid (*Kohlrausch* und *Wittek*). **48**, 173.
- p-Oxybenzaldehyd (*Reitz*). **46**, 187.
- Pentaerthyrit und verwandte Molekülfomren (*Ballaus* und *Wagner*). **45**, 165.
- N-Phenylpyrrolidin (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 249, 269.
- Propionamid (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 341, 344f., 353.
- Propionsäure (dieselben). **43**, 345.
- N-n-Propylacetamid (*Kohlrausch* und *Seka*). **43**, 355, 361.
- Propyl-alkohol, -amin, -bromid, -chlorid, -mercaptan (*Radinger* und *Wittek*). **45**, 337ff.

Raman-Spektren:

- Propylenoxydderivate (*Ballaus und Wagner*). **45**, 272.
- Pyramidon (*Reitz*). **46**, 188.
- Pyrrolidin (*Kohlrausch und Reitz*). **45**, 249, 259, 267.
- Säureamide (*Reitz und Wagner*). **43**, 339.
- —, alkylierte (*Kohlrausch und Seka*). **43**, 355.
- Schiff'sche Basen (*Kahovec*). **43**, 372.
- Stickstoffkörper XIII: Carbaminsäureester (*Wagner*). **43**, 333.
- Stickstoffkörper XIV: Säureamide, Harnstoff, Guanidinhydrochlorid (*Reitz und Wagner*). **43**, 339.
- Stickstoffkörper XV: Alkylierte Säureamide (*Kohlrausch und Seka*). **43**, 355.
- Stickstoffkörper XVI: Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminen I (*Kahovec*). **43**, 364.
- Stickstoffkörper XVII: Triacetamid, Thioharnstoff (*Kohlrausch und Wagner*). **45**, 229.
- Stickstoffkörper XIX: Chinuclidin (*Wagner*). **48**, 316.
- Tetra- (brom-, chlor-, jod-, oxy-)methylmethan (*Ballaus und Wagner*). **45**, 170.
- Tetrachloräthylen (*Wittek*). **48**, 1.
- Tetrachlorkohlenstoff (*Wittek*). **48**, 1.
- Tetrahydrofuran (*Kohlrausch und Reitz*). **45**, 249, 260, 268f.
- Tetramethyläthylen-dibromid, -dichlorid (*Kahovec und Wagner*). **47**, 53f.
- Tetramethylenimin und -oxyd (*Kohlrausch und Reitz*). **45**, 249, 260, 268f.
- Tetramethylharnstoff (*Kohlrausch und Seka*). **43**, 355.
- Tetramethyl-(iso)-thioharnstoff (*Kohlrausch und Wagner*). **45**, 236.
- Thiacetamid, Thiobarnstoff (*Kohlrausch und Wagner*). **45**, 229.
- N-Trialkyltrimethylentriamine (*Kahovec*). **43**, 369.
- Tribromäthan (*Kahovec und Wagner*). **47**, 53.
- Trimethylenoxyd (*Kohlrausch und Reitz*). **45**, 249, 260, 270.
- Trimethylthioharnstoff (*Kohlrausch und Wagner*). **45**, 236.
- Trithioformaldehyd (*Kohlrausch und Reitz*). **45**, 249, 265.
- Urethane (*Wagner*). **43**, 333.
- n-Valerylamid (*Reitz und Wagner*). **43**, 341, 354.
- Vinylderivate (*Kahovec und Kohlrausch*). **46**, 165.
- gepaarter Ringe (Cyclo-pantan, -butan, -propan, Äthylen) (*Förster*). **43**, 60.
- Ramiefaser, Kristallorientierung (*Plötze und Person*). **45**, 195.
- , Quellung in *NaOH* (*Sobue, Kiessig und Heß*). **43**, 310.
- Raoult'sches Gesetz*, Abweichungen vom — und Berechnungen der L_R -Werte aus den *p*-Kurven (*Fredenhagen und Tramitz*). **46**, 341.
- Raumbeanspruchung, Änderung der molaren — bei Dipolbildnern (*K. L. Wolf und Harms*). **44**, 363, 368, 372.
- , molare, von Äthanol in C_6H_{12} (*Harms*). **46**, 95.
- — Methanol in CCl_4 (*Harms*). **46**, 97.
- Reduktionsgleichgewicht von Bi_2S_3 , Messung (*Grafe, Clusius und Kruis*). **43**, 5.
- — — mit H_2 bzw. D_2 (dieselben). **43**, 9ff.
- Relaxationskonstanten, Berechnung aus Dehnungsversuchen an Natron-Silikat-gläsern nach Messungen von *Taylor und Dear (Rötger)*. **48**, 108.
- Resonatoren, anisotrope und isotrope (*Kuhn, Dührkop und Martin*). **45**, 124.

- Restvalenzbindungen, Verteilung auf die Übermoleküle verschiedener Zähligkeit (*K. L. Wolf, Dunken und Merkel*). **46**, 302.
- Rhodium—*Pt*-Legierungen, katalytische NH_3 -Oxydation an — (*Krauß und Schuleit*). **45**, 4.
- Ringspannungseffekte bei Kohlenstoffringen (*Förster*). **43**, 77.
- Röntgenbestrahlung des Azomethans, Atomzerfall durch (*Günther und Gebert*). **44**, 203.
- Röntgenempfindlichkeit von flüssigem Wasser und von Eis (*Günther und Holzapfel*). **44**, 374.
- Rotationseigenwerte des *o*- und *p*-Wasserstoffs, Störung durch das innere Feld (*Schäfer*). **45**, 459.
- Rotationsisomerie IX: Alkylpolyhaloide (*Kahovec und Wagner*). **47**, 48.
— X: Dihalogenäthane (*Kohlrausch und Wittek*). **47**, 55.
— XI: Halogensubstituierte Butane (*Kahovec und Kohlrausch*). **48**, 7.
- Rotationsumwandlungen, Theorie der (*Schäfer*). **44**, 127.
- Rotverschiebung der Bandenkante bei Aromaten (*O. Schmidt*). **47**, 24.
- Ruthenium—*Pt*(+*Rh*)-Legierungen, katalytische NH_3 -Oxydation an — (*Krauß und Schuleit*). **45**, 6.
- Salicylsäure-methyl- und -äthylester $C_6H_4(COOR)OD$, Darstellung, Absorptionspektren (*Hoyer*). **45**, 400ff.
- Salpeter, Kristallstruktur der Druckmodifikation (*Barth*). **43**, 448.
- Salpeter s. a. Kalium- bzw. Natriumnitrat.
- Salpetersäure, ihre Ester und Salze, Lichtabsorption (*Kortüm*). **43**, 418.
- Salpetersäureverbindung des Graphits, Kristallstruktur (*Rüdorff*). **45**, 44, 51.
- Salpetrige Säure bei der katalytischen NH_3 -Oxydation (*Krauß und Schuleit*). **45**, 3.
— —, Salpetersäure und deren Ester und Salze, Lichtabsorption (*Kortüm*). **43**, 418.
- Salzsäure-Wasser, Dampfdruckkurven (*Fredenhagen und Tramitz*). **46**, 363.
- Sauerstoff, Adsorption an Glas (*van Itterbeek und Vereycken*). **48**, 137f.
- Sauerstoffatome in kristallisierten Oxyden und Orthosilicaten, Molrefraktion (*Kordes*). **43**, 133.
- Säureamide, Raman-Spektren (*Reitz und Wagner*). **43**, 339.
—, alkylierte, Raman-Spektren (*Kohlrausch und Seka*). **43**, 355.
- Säuren, aliphatische, Viscositätskoeffizienten (*Harms*). **44**, 31f.
- Schallabsorption von COS , Bestimmung des Drucks maximaler — (*Eucken und Aybar*). **46**, 205.
- Schalldispersion in Gasen und Gasmischungen bei Vorhandensein mehrerer Normalschwingungen (*Schäfer*). **46**, 212.
- Schallfrequenz, Abhängigkeit der Schwingungswärme (CH_4 , COS) von der — (*Eucken und Aybar*). **46**, 202.
- Schiffssche Basen, Tautomerie, Siedepunkte, Raman-Spektren (*Kahovec*). **43**, 365f., 372.
- Schmelzkurven der Gase *A*, *Kr*, *X*, CH_4 , CH_3D , CD_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , COS und PH_3 bis 200 Atm. Druck (*Clusius und Weigand*). **46**, 1.
- Schmelzwärmen der kondensierten Gase CD_4 und CH_3D (*Clusius und Popp*). **46**, 63.
- Schmierung, innere (*Harms*). **44**, 27.
— — von C_2H_5OH und C_2H_5SH in C_6H_6 (*K. L. Wolf und Harms*). **44**, 373.

- Schwebemethode der Dichtebestimmung von Radikallösungen (*Karagunis und Jannakopoulos*). **47**, 348.
- Schwefel, Dampfdruckkurve (*Reinhold und Schmitt*). **44**, 82.
- Schwefeldampf, Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit (*Reinhold und Schmitt*). **44**, 98.
- Schwefeldioxyd—Wasser, Dampfdruckkurven (*Fredenhagen und Tramitz*). **46**, 367.
- Schwefelhexafluorid, Dielektrizitätskonstante (*Linke*). **48**, 193.
- Schwefelhydrid — -deuterid, Umwandlungen von Mischkristallen (*Kruis*). **48**, 321.
- Schwefelkohlenstoff, Adsorption an Glas (*van Itterbeek und Vereycken*). **48**, 141f.
- Schwefelsäureverbindung des Graphits, Kristallstruktur (*Rüdorff*). **45**, 42, 47ff.
- α -Schwefelsilber, elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft (*Reinhold und Schmitt*). **44**, 75, 98.
- Schwingungen, intramolekulare, in Gasen und Gasmischungen, Stoßanregung VI: CH_4 , COS und ihre Mischungen (*Eucken und Aybar*). **46**, 195.
— — s. a. Stoßanregung.
- Schwingungsformel, Erweiterung, Anwendung (*Henrici*). **47**, 112ff.
- Schwingungsformen, schematisierte, der ebenen Ketten C_6 , C_5 , C_4 , C_3 und der CH_2 -Gruppe (*Kohlrausch und Reitz*). **45**, 251.
- Schwingungsspektren der Methylenderivate (*Wagner*). **45**, 75.
- Schwingungsspektrum von Butadien (*Bradas und Kahorec*). **48**, 67.
- Schwingungswärme von CH_4 und COS , Abhängigkeit von der Schallfrequenz (*Eucken und Aybar*). **46**, 202.
- Selenhexafluorid, Dielektrizitätskonstante (*Linke*). **48**, 193.
- Selensäureverbindung des Graphits, Kristallstruktur (*Rüdorff*). **45**, 44ff.
- Selenwasserstoffe H_2Se — $HDSe$ — D_2Se -Mischkristalle, Umwandlungen (*Wagner*). **48**, 321.
- Senarmontit in entglastem Sb_2O_3 -Glas (*Kordes*). **43**, 183.
- Silikatglasschmelzen, Bestätigung der Maxwellschen Viscositätstheorie im Erstarrungsbereich der — (*Smekal*). **44**, 290.
- Silikatgläser, Mehrstufigkeit des Einfriervorgangs (*Smekal*). **48**, 114.
- Siliciumdioxyd siehe Kieselsäure.
- SO_4 -Einfluß auf die Emanationsabgabe (*Lieseberg*). **47**, 271ff.
- Spektraler Übergang $XY_4 \rightarrow YZ_4$, Berichtigung (*Kohlrausch und Wagner*). **45**, 93.
- Spektralinterferometer (*Geffcken und Kruis*). **45**, 413ff.
- Spektroskopische Bestimmung von Atomgewichten (*Kempfer und Mecke*). **46**, 229.
- Stärkeacetate, Fällungsversuche (*Schulz und Jurgenson*). **46**, 105.
- Stefanscher Satz: Beitrag zur Morphologie der Flüssigkeiten (*K. L. Wolf und Klapproth*). **46**, 276.
- Sterische Hinderung (*Gauditz*). **48**, 229.
- Stickstoff, Adsorption an Glas (*van Itterbeek und Vereycken*). **48**, 134.
- Stickstoff-Sauerstoff-Säuren, einfache, und ihre Salze, Lichtabsorption (*Kortüm und Finckh*). **48**, 32.
- Stickstoffkörper, Raman-Spektren siehe Raman-Spektren.
- Stilben und Derivate, Analyse der Absorptionsspektren, Dipolmomente (*Hertel und Lührmann*). **44**, 264, 283.
- Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen VI: CH_4 , COS und ihre Mischungen (*Eucken und Aybar*). **46**, 195.

- Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen VII:
Theorie der Schalldispersion bei Vorhandensein mehrerer Normalschwingungen
(Schäfer). **46**, 212.
- γ -Strahlmethode der Emanationsmessung (Lieseberg). **47**, 284.
- Strontiumsulfid, Zerstörung (Streck). **47**, 220.
- Styrol in C_2H_5OH , Absorptionsspektrum (Kortüm). **43**, 288.
- , Primärreaktion der thermischen Polymerisation in verschiedenen Lösungsmitteln (Breitenbach). **45**, 101.
- —, Erwiderung (Schulz, Dinglinger und Husemann). **45**, 105.
- , thermische Polymerisation in verschiedenen Lösungsmitteln (dieselben). **43**, 385.
- Sulfide, aliphatische, Viscositätskoeffizienten (Harms). **44**, 36.
- Supraleitung und Diamagnetismus in aromatischen Verbindungen (O. Schmidt).
47, 47.
- Symmetrieverhältnisse der Polymethylenoxyde (Kohlrausch und Reitz). **45**, 250.
- Tellurhexafluorid, Dielektrizitätskonstante (Linke). **48**, 193.
- Tetra-(brom-, chlor-, jod-, oxy-)methylmethan, Raman-Spektren (Ballaus und Wagner). **45**, 170.
- Tetrachloräthylen, Polarisationsmessungen (Wittek). **48**, 2.
- , Raman-Spektrum (Wittek). **48**, 1.
- Tetrachlorkohlenstoff, Bildung bei der photochemischen Reaktion zwischen Cl und CCl_3CHO (Alexander und Schumacher). **44**, 59, 67.
- , Raman-Spektrum (Wittek). **48**, 1.
- Tetrachlorkohlenstoff—Paraffinöl, CCl_4 —Heptan, Grenzflächenspannung gegen Hg (Dunken). **47**, 207.
- Tetra(deuterio)methan siehe Deuteriomethan.
- Tetrahydrofuran, Raman-Spektrum (Kohlrausch und Reitz). **45**, 249, 260, 269f.
- Tetramethyläthylendibromid, -dichlorid, Raman-Spektrum (Kahovec und Wagner).
47, 53f.
- Tetramethylenglykol, Dipolmoment (Wang). **45**, 325.
- Tetramethylenimin und T.-M.-oxyd, Raman-Spektren (Kohlrausch und Reitz).
45, 249, 260, 268f.
- Tetramethylharnstoff, Raman-Spektren (Kohlrausch und Seka). **43**, 355.
- Tetramethylmethan $\rightarrow CCl_4$, spektraler Übergang (Wagner). **45**, 354.
- Tetramethyl(iso)thioharnstoff, Raman-Spektrum (Kohlrausch und Wagner). **45**, 236.
- Tetranitromethan, Lichtabsorption in Wasser (Kortüm). **43**, 273.
- Theorie der Lösungen, Aufbau einer — II: Bedeutung der partiellen molaren Größen in der Theorie der Lösungen (Fredenhagen und Schulze). **43**, 439.
- — III: Besprechung der Dampfdruckkurven ausgew. binärer Systeme usw.
(Fredenhagen und Tramitz). **46**, 313.
- — —, Bemerkungen hierzu (Bodenstein, Bonhoeffer, Joos). **47**, 288.
- — IV: Erwiderung (Fredenhagen und Tramitz). **47**, 291.
- Theorie der organischen Farbstoffe, quantenmechanische Rechnungen I, II (Förster).
47, 245; **48**, 12.
- Thermische Polymerisation des Styrols, Primärreaktion (Breitenbach). **45**, 101.
- —, Erwiderung (Schulz, Dinglinger und Husemann). **45**, 105.
- Thermischer Zerfall des Äthans (Theile). **44**, 41.

- Thermochemie von Paraffinen und aliphatischen Alkoholen (*Blanck*). **43**, 153.
 Thermodiffusion zur Gasentmischung und Isotopentrennung im Trennrohr (*Clusius* und *Dickel*). **44**, 397, 451; **48**, 50.
 Thermokraft und elektrische Leitfähigkeit des α -Schwefelsilbers (*Reinhold* und *Schmitt*). **44**, 75.
 Thioacetamid und Thioharnstoff, *Raman*-Spektren (*Kohlrausch* und *Wagner*). **45**, 229.
 Titanosalze, Ultrarotabsorption (*Dreisch* und *Kallscheuer*). **45**, 23.
 Toluol, Absorptionsspektrum im nahen Ultrarot (*Rumpf* und *Mecke*). **44**, 300.
 —, *Raman*-Spektrum (*Bacher* und *Wagner*). **43**, 197.
 Toluol + Styrol, Geschwindigkeitskonstante des Primäraktes (*Breitenbach*). **45**, 103.
 — —, Erweiterung (*Schulz*, *Dinglinger* und *Husemann*). **45**, 107.
 Trennrohr I: Grundlagen eines neuen Verfahrens zur Gasentmischung und Isotopen-trennung durch Thermodiffusion (*Clusius* und *Dickel*). **44**, 397.
 — II: Trennung der Chlorisotope (dieselben). **44**, 451.
 — Berichtigungen zu I und II (dieselben). **48**, 62.
 — III: Gewinnung von je 2·5 l der reinen Isotope ^{22}Ne und ^{20}Ne (*Dickel* und *Clusius*). **48**, 50.
 Trennung polymolekularer Gemische durch fraktionierte Fällung (*Schulz*). **46**, 137.
N-Trialkyl-trimethylenetriamine, *Raman*-Spektren (*Kahovec*). **43**, 369.
 Tribiphenylylmethyl $\not\sim$ Tribiphenylylmethylchlorid, *DK*, Dichte, Polarisation der Lösung (*Karagunis* und *Jannakopoulos*). **47**, 353.
 Tribromäthan, *Raman*-Spektrum (*Kahovec* und *Wagner*). **47**, 53.
 Trichloracetylchlorid, Einfluß auf die photochemische Reaktion zwischen Br_2 und Chloral (*Klug* und *Schumacher*). **47**, 82.
 Trichloracetylradikal im Verlauf der photochemischen Reaktion zwischen Br_2 und Chloral (dieselben). **47**, 87.
 Trichlorbrommethan, Einfluß auf die photochemische Reaktion zwischen Br_2 und Chloral (dieselben). **47**, 78.
 Trikresylphosphat + Äthyl- bzw. Nitrocellulose, Volumenkurven (*Ueberreiter*). **48**, 207f.
 Trimethylenoxyd, *Raman*-Spektrum (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 249, 260, 270.
 Trimethyloläthan, Dipolmoment (*Wang*). **45**, 326.
 Trimethylthioharnstoff, *Raman*-Spektrum (*Kohlrausch* und *Wagner*). **45**, 236.
 Triphenyl $\not\sim$ Hexaphenyläthan, *DK*, Dichte, Polarisation der Lösung (*Karagunis* und *Jannakopoulos*). **47**, 352.
 Triphenylamin, Dipolmoment (dieselben). **47**, 355.
 Triphenylmethyl, Dipolmessungen (dieselben). **47**, 344.
 Tritioformaldehyd, *Raman*-Spektrum (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 249, 265.
 Tunneleffekt beim Übergang von der physikalischen zur aktivierte Adsorption von *H* an *Ni* (*Eucken* und *Hunsmann*). **44**, 179.
 Überchlorsäureverbindung des Graphits, Kristallstruktur (*Rüdorff*). **45**, 44, 49.
 Überdrucktheorie von *van't Hoff* in *Fredenhagens* „Aufbau einer Theorie der Lösungen III“ (*Bodenstein*, *Bonhoeffer* und *Joos*). **47**, 289.
 — —, Entgegnung (*Fredenhagen* und *Tramitz*). **47**, 292, 302.
 Übermolekülbildung (*K. L. Wolf*, *Dunkel* und *Merkel*). **46**, 287.

- Ultrarot, nahes, Absorption anorganischer Farbsalzlösungen im (*Dreisch* und *Kallscheuer*). **45**, 19.
 — —, Absorptionsspektren einiger Benzolderivate im — bei großer Schichtdicke (*Rumpf* und *Mecke*). **44**, 299.
 Ultrarotfrequenzen der Methylenlderivate (*Wagner*). **45**, 76.
 Ultrarotspektrum des Hydrazins (*Fresenius* und *Karweil*). **44**, 1.
 — — —, Auswahlregeln (*Schäfer*). **43**, 414.
 Ultrarotuntersuchungen über Wasserstoffbrücken (*Hoyer*). **45**, 389.
 Ultraviolettbestrahlung des Azomethans, Atomzerfall durch — (*Günther* und *Gebert*).
44, 206.
 Umordnungen zwischen gewöhnlichen und kristallinen Flüssigkeiten sowie zwischen
 deren Typen untereinander, Verzögerung von — (*Weygand* und *Gabler*). **44**, 69.
 Umwandlungen von H_2Se — $HDSe$ — D_2Se -Mischkristallen (*Kruis*). **48**, 321.
 Umwandlungspunkts-Regelmäßigkeiten siehe Klärpunkts-Regelmäßigkeiten.
 Umwandlungswärmen der kondensierten Gase CD_4 und CH_3D (*Clusius* und *Popp*).
46, 63.
n-Undecan, Verbrennungswärme (*Blanck*). **43**, 161.
 Ungesättigte Verbindungen, Lichtabsorption im langwelligen Ultravioletten und Sicht-
 baren, Deutungsversuch durch Elektronenwolkenschwingungen (*Henrici*). **47**, 93.
 Universal-Elektronenmikroskop zur Untersuchung des Feinbaus hochmolekularer
 Stoffe I: Aufbau von β -Polyoxymethylenkristallen (*v. Ardenne* und *Büscher*).
45, 465.
 Unterdrucktheorie des osmotischen Drucks (*Fredenhagen* und *Tramitz*). **47**, 297.
 Untersalpetrige Säure in *HCl*, Absorptionskurve (*Kortüm* und *Finckh*). **48**, 38.
 Uranglas, Ultrarotabsorption (*Dreisch* und *Kallscheuer*). **45**, 38.
 Uranosalze, Ultrarotabsorption (dieselben). **45**, 34.
 Uranoxyde, elektrische Leitfähigkeit (*Hauffe*). **48**, 124.
 Urethane, Raman-Spektren (*Wagner*). **43**, 333.
 Valentinit in entglastem Sb_2O_3 -Glas (*Kordes*). **43**, 183.
 Valenzdefinition, energetische, Voraussetzungen (*Blanck*). **43**, 155.
 Valzen, gegenseitige Beeinflussung im C-Atom (*Förster*). **43**, 58.
 Valenzkraftmodell H_2CX_2 , allg. Verhalten (*Wagner*). **45**, 70.
 Valenzkraftsystem H_2CX_2 , Berechnung der nicht totalsymmetrischen Frequenzen
 (*Kohlrausch* und *Reitz*). **45**, 258.
n-Valerylamid, Raman-Spektrum (*Reitz* und *Wagner*). **43**, 341, 354.
 Vanadation in Kristallen, Absorptionspektrum (*Teltow*). **43**, 198.
 —, Berichtigung (*Teltow*). **44**, 74.
 Vanadi-, Vanado-, Vanadylsalze, Ultrarotabsorption (*Dreisch* und *Kallscheuer*).
45, 29ff.
van't Hoff'sche Überdrucktheorie (*Fredenhagen* und *Tramitz*). **46**, 319.
 Variochrome Wirksamkeit (*Hertel* und *Lührmann*). **44**, 263.
 Verbrennungswärme homologer Alkohole und Paraffine, konstitutiver Einfluß auf —
 (*Blanck*). **43**, 156.
 Verdampfungswärmen und zwischenmolekulare Kräfte (*Fredenhagen* und *Tramitz*).
46, 346.
 — von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen (*Harms*). **46**, 101.

- Verdünnte (ideal) Lösungen, unterrichtliche Behandlung der Gesetzmäßigkeiten
 — — — (Wagner). **46**, 379.
- Verlust, dielektrischer, und Hochfrequenzleitfähigkeit, Messung VII (Schwindt).
44, 345.
- — — VIII (Wulff und Schwindt). **44**, 351.
- Vermischungsvorgänge bei Gasen (Fredenhagen und Tramitz). **46**, 320ff.
- Vernetzung, Begriffsbestimmung (Schulz). **44**, 245.
- von Flüssigkeiten mit „fixierter Struktur“ (Ueberreiter). **45**, 368.
- Verteilungs- und Dampfdruckniedrigungsfunktionen, Zusammenhang zwischen den Gleichungen der p -Kurven. der — — — (Fredenhagen und Tramitz). **46**, 345.
- Verteilungsfunktionen polymolekularer Stoffe und ihre Ermittlung durch Zerlegung in Fraktionen (Schulz). **47**, 155.
- α - und β -Verzweigung, Begriffsbestimmung (Schulz). **44**, 245.
- Verzweigungsreaktionen, Mechanismus (Schulz). **44**, 230.
- Vinylderivate, Rotationsisomerie, Raman-Spektren (Kahovec und Kohlrausch). **46**, 165.
- Vinylen und Divinylen, physikalische Eigenschaften der chromophoren Gruppen
 — — (Hertel und Lührmann). **44**, 261.
- Viscosität und Elastizität amorpher Stoffe, Beziehungen (Smekal). **44**, 286.
- Viscositätskoeffizienten von aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äthern, Mercaptanen, Ketonen, Sulfiden, Säuren und Estern (Harms). **44**, 29ff.
- Viscositätstheorie, Maxwellsche, Bestätigung im Erstarrungsbereich von Silicatglas-schmelzen (Smekal). **44**, 290.
- Volumenänderungen von Lösungen und Dampfdruckkurven (Aufbau einer Theorie der Lösungen III) (Fredenhagen und Tramitz). **46**, 313.
- Volumensprung beim Schmelzen von Gasen bis 200 Atm. Druck (Clusius und Weigand). **46**, 1.
- Wanderungsgeschwindigkeit von Protonen im elektrischen Feld in der α -Phase des Systems $Pd-H$ (Wagner und Heller). **46**, 242.
- Warburgsche Theorie der Krebsentstehung (O. Schmidt). **44**, 196.
- Wärmeexplosionen, Theorie (Schulz). **44**, 242.
- Wärmeleitfähigkeit, Ausgestaltung zur Messung der Molwärme sehr verdünnter Gase durch gleichzeitige Bestimmung des Akkomodationskoeffizienten (Eucken und Krome). **45**, 175.
- Wasser, Dipolmoment (Wang). **45**, 324.
- , Dispersion im Sichtbaren und Ultraviolet (Kruis und Geffcken). **45**, 438.
- in Dioxan, molare Mischungswärme (K. L. Wolf, Dunken und Merkel). **46**, 308.
- Wasser in Dioxan bzw. Tetrahydrofuran, ΔV , Δq , $\Delta \lambda$, σ (K. L. Wolf und Klapp-roth). **46**, 282.
- , Viscositätskoeffizient (Harms). **44**, 31.
- , flüssiges, Röntgenempfindlichkeit (Günther und Holzapfel). **44**, 374.
- , leichtes und schweres, Adsorption an Glas (van Itterbeek und Vereycken). **48**, 143f.
- Wasser-Ammoniak, H_2O -Flußsäure, H_2O -Salzsäure, H_2O -Blausäure. H_2O -Schwefeldioxyd, Dampfdruckkurven (Fredenhagen und Tramitz). **46**, 355ff.
- Wasser Stearinsäure Hexan, Grenzflächenspannungen (Dunken). **46**, 41.

- Wasserstoff, Diffusion in *Pd II* (*Jost und Widmann*). **45**, 285.
 —, Messung der Überführungszahl in *Pd* (*Wagner und Heller*). **46**, 244.
 —, physikalische und aktivierte Adsorption an *Ni*, calorimetrische Untersuchungen (*Eucken und Hunsman*). **44**, 163.
 — und Chlor, photochemische Vereinigung, Hemmung (*Bodenstein*). **48**, 239.
 — — — (*Bodenstein und Launer*). **48**, 268.
 Wasserstoff—Kohlendioxyd und *H—Xenon*, Entmischung im Trennrohr (*Clusius und Dickel*). **44**, 402, 404.
 Wasserstoffbindungen zwischen *OH*-Gruppen (*Harms*). **48**, 258 Anm. 2, 269.
 Wasserstoffbrücken (*Hoyer*). **45**, 389.
 Wasserstoffverflüssiger (*Clusius und Popp*). **46**, 65.
 Weichmachung, innere und äußere, von Cellulose und ihren Derivaten (*Ueberreiter*). **48**, 201, 206.
 Wismutsulfid, Anordnung zur Messung des Reduktionsgleichgewichts (*Grafe, Clusius und Kruis*). **48**, 5.
 — + H_2 bzw. D_2 , Reduktionsgleichgewicht (dieselben). **48**, 9ff.
Xenon—H, Entmischung im Trennrohr (*Clusius und Dickel*). **44**, 404.
 —, Schmelzkurve bis 200 Atm. Druck (*Clusius und Weigand*). **46**, 1.
 XY_4-XZ_4 , spektraler Übergang, Berichtigung (*Kohlrausch und Wagner*). **45**, 93.
 Xylan *B* aus Buchenholz, Fraktionierung (*Schulz*). **47**, 189.
Zähigkeit von binären Gasgemischen, Darstellung durch die gaskinetische Mischungsformel (*Schröer*). **43**, 103.
 — wässriger Lösungen der Gemische $NaCl-MgCl_2$ und $NaCl-BaCl_2$, theoretischer Beitrag zur Arbeit von *Chacrararti* und *Prasad* (*Asmus*). **47**, 357.
 — wässriger Mischlösungen starker Elektrolyte, bei denen die eine Komponente eine konstante Konzentration besitzt (*Asmus*). **47**, 365.
Zähigkeiten von Flüssigkeiten (*Harms*). **44**, 14.
Zähigkeitserhöhung, *Onsager-Fuesssche Theorie* (*Asmus*). **47**, 359, 369.
Zähligkeit, mittlere, von Übermolekülen von Alkoholen in verschiedenen Lösungsmitteln (*K. L. Wolf und Harms*). **44**, 366.
 Zinksulfid, Adsorption von Emanation an — (*Lieseberg*). **47**, 281, 286.
 Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren III: Lichtabsorption der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, ihrer Ester und Salze (*Kortüm*). **43**, 418.
 — IV: Lichtabsorption einfacher Stickstoff-Sauerstoff-Säuren und ihrer Salze (*Kortüm und Finckh*). **48**, 32.
 Zusammenhalts-Mechanismen, elastisch-viscose, der Flüssigkeiten, Beständigkeit (*Smekal*). **44**, 288.
 Zustandsfunktion, thermodynamische, Zergliederung bei normalen und hochpolymeren Flüssigkeiten (*Ueberreiter*). **46**, 157.
 Zwischenmolekulare Kräfte und Lösungskräfte (*Fredenhagen und Tramitz*). **46**, 331.
 — — und Verdampfungswärmen (dieselben). **46**, 346.
 — — und Zähigkeiten von Flüssigkeiten (*Harms*). **44**, 14.
 Zylinderring (*O. und H. Schmidt*). **44**, 185.

Autorenregister zu Band 43—48.

Jahreszahlen.

- 1939: Band 43 bis Band 45 Heft 1—2. 1940: Band 45 Heft 3—6
bis Band 48 Heft 1—2. 1941: Band 48 Heft 3—6.
- Alexander, W. A.* und *Schumacher, H.-J.*, Die photochemische Reaktion zwischen Chlor und Chloral. **44**, 57.
— — Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Chloral. **44**, 313.
- Ardenne, M. von* und *Beischer, D.*, Untersuchung des Feinbaues hochmolekularer Stoffe mit dem Universal-Elektronenmikroskop. 1. Mitteilung: Der Aufbau von β -Polyoxymethylenkristallen. **45**, 465.
- Asmus, E.*, Theoretischer Beitrag zur Arbeit von *Chacavarti* und *Prasad* über die Zähigkeit wässriger Lösungen der Gemische $NaCl-MgCl_2$ und $NaCl-BaCl_2$. **47**, 357.
- Die Zähigkeit wässriger Mischlösungen starker Elektrolyte, bei denen die eine Komponente eine konstante Konzentration besitzt. **47**, 365.
- Aybar, S.* siehe *Eucken, A.* **46**, 195.
- Bacher, W.* und *Wagner, J.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 101: Jod-derivate $X \cdot CH_2 \cdot J$. **43**, 191.
- Ballaus, O.* und *Wagner, J.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 109: Pentaerythrit und verwandte Molekülfomren. **45**, 165.
- — Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 112: Freie Drehbarkeit V (Isobutyl- und Propylenoxydderivate. **45**, 272.
- Bandow, F.*, Über die Absorptionsspektren organischer Stoffe in Phosphorsäure und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration. **45**, 156.
- Barth, T. F. W.*, Die Kristallstruktur der Druckmodifikation des Salpeters. **43**, 448.
- Beischer, D.* siehe *Ardenne, M. von*. **45**, 465.
- Blanck, H. C.*, Zur Thermochemie von Paraffinen und aliphatischen Alkoholen. **43**, 153.
- Bodenstein, M.*, Abschlußarbeiten am Chlorknallgas. II. Die Rolle der Reaktion $H + HCl = H_2 + Cl$. **48**, 239.
- — *Bonhoeffer, K. F.* und *Joos, G.*, Bemerkungen zu den Veröffentlichungen von Herrn *Karl Fredenhagen* „Der Aufbau einer Theorie der Lösungen usw.“, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 51 und von Herrn *Karl Fredenhagen* und Fräulein *Tramitz* „Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. III“, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 313. **47**, 288.
- — und *Launer, H. F.*, Abschlußarbeiten am Chlorknallgas. III. Die Kettenabbrüche in sauerstoffhaltigen Gasen. **48**, 268.
- Boissonnas, Ch. G.* und *Meyer, K. H.*, Bemerkungen zu den Arbeiten von *G. V. Schulz* über den osmotischen Druck und den Zustand des Lösungsmittels im System Aceton—Nitrocellulose. **44**, 392.

- Bonhoeffer, K. W.* siehe *Bodenstein, M.* und *Joos, G.* 47, 288.
- Bradacs, K.* und *Kahovec, L.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 121: Butadien, homogen und in Lösung. 48, 63.
- Breitenbach, J. W.*, Über die Primärreaktion der thermischen Polymerisation des Styrols. (Eine Bemerkung zu der Arbeit von *G. V. Schulz, A. Dinglinger* und *E. Husemann*: Die thermische Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln.) 45, 101.
- Clusius, K.* und *Dickel, G.*, Das Trennrohr. I. Grundlagen eines neuen Verfahrens zur Gasentmischung und Isotopentrennung durch Thermodiffusion. 44, 397.
— — Das Trennrohr. II. Trennung der Chlorisotope. 44, 451.
— und *Popp, L.*, Die Molwärmen, Schmelz- und Umwandlungswärmen der kondensierten Gase CD_4 und CH_3D . 46, 63.
— und *Weigand, K.*, Nachtrag zu unserer Arbeit: Über den Dampfdruck des Xenons und über eine Beziehung von *Lennard-Jones*, sowie die Konstanz des Verhältnisses T_e/T_k bei den Edelgasen. 48, 78.
— Die Schmelzkurven der Gase *A*, *Kr*, *X*, CH_4 , CH_3D , CD_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , COS und PH_3 bis 200 Atm. Druck. Der Volumensprung beim Schmelzen. 46, 1.
— siehe *Dickel, G.* 48, 50.
— siehe *Grafe, D.* und *Kruis, A.* 43, 1.
- Cohen, K.* und *Urey, H. C.*, Bemerkung zu einer Arbeit von *K. Schäfer* über die thermischen Eigenschaften von Ortho- und Parawasserstoff und Ortho- und Paradeuterium. 43, 432.
- Dickel, G.* und *Clusius, K.*, Das Trennrohr. III. Gewinnung von je 2·5 l der reinen Isotope ^{22}Ne und ^{20}Ne . 48, 50.
— siehe *Clusius, K.* 44, 397, 451.
- Dinglinger, A.* siehe *Schulz, G. V.* 43, 47.
— siehe *Schulz, G. V.* und *Husemann, E.* 43, 385; 45, 105.
- Dreisch, Th.* und *Kallscheuer, O.*, Die Absorption anorganischer Farbsalzlösungen im nahen Ultrarot. 45, 19.
- Dührkop, H.* siehe *Kuhn, W.* und *Martin, H.* 45, 121.
- Dunken, H.*, Vorlesungs- und Praktikumsversuche über Grenzflächenlösungen. 43, 240.
— Über die stöchiometrische Assoziation von Dipolmolekülen in Lösungen. 45, 201.
— Über instabile Grenzflächenlösungen. 46, 38.
— Über die Grenzflächenspannung von Lösungen gegen Quecksilber. 47, 195.
— siehe *Wolf, K. L.* und *Merkel, K.* 46, 287.
- Eucken, A.* und *Aybar, S.*, Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VI. Schallabsorptions- und Dispersionsmessungen an CH_4 , COS und ihren Mischungen mit Zusatzgasen. 46, 195.
— und *Hunsmann, W.*, Calorimetrische Untersuchungen der physikalischen und aktivierte Adsorption des Wasserstoffs an Nickel. 44, 163.
— und *Krome, H.*, Die Ausgestaltung der Wärmeleitfähigkeitsmethode zur Messung der Molwärme sehr verdünnter Gase durch gleichzeitige Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten. 45, 175.

- Finckh, B.** siehe *Kortüm, G.* 48, 32.
- Förster, Th.**, Die gegenseitige Beeinflussung der Valenzen im Kohlenstoffatom. 48, 58.
- Quantenmechanische Rechnungen zur Theorie der organischen Farbstoffe. I. 47, 245.
 - Quantenmechanische Rechnungen zur Theorie der organischen Farbstoffe. II. 48, 12.
- Frahm, H.**, Über den osmotischen Druck. II. 48, 119.
- Fredenhagen, K.**, Der Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina flüssiger Stoffe auf die Dampfdruckkurven ihrer binären Gemische. Erwiderung auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Herrn *Hermann Frahm*. 48, 219.
- und *Schulze, W.*, Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. II. Die Bedeutung der partiellen molaren Größen in der Theorie der Lösungen. 48, 439.
 - und *Tramitz, E.*, Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. III. Die Besprechung der Dampfdruckkurven ausgewählter binärer Systeme in Zusammenhang mit den bei der Vermischung eintretenden Volumenänderungen und Mischungswärmern. 46, 313.
 - — Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. IV. Begründung und Bedeutung der *van 't Hoff'schen* Überdrucktheorie des osmotischen Druckes und Erwiderung auf die vorstehenden Einwände der Herren *Bodenstein, Bonhoeffer* und *Joos*. 47, 291.
- Fresenius, W.** und *Karweil, J.*, Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins. II. Das Ultrarotspektrum des Hydrazins. 44, 1.
- Gabler, R.** siehe *Weygand, C.* 44, 69; 46, 270; 48, 148.
- Gauditz, I. L.**, Über sterische Hinderung. 48, 228.
- Gebert, F.** siehe *Günther, P.* 44, 203.
- Geffcken, W.** und *Kruis, A.*, Die Dispersion von Flüssigkeiten und Lösungen. Teil 1. Über ein neuartiges Spektralinterferometer-Verfahren zur Präzisionsbestimmung des Brechungsindex zwischen $1\ \mu$ und $0'2\ \mu$. 45, 411.
- siehe *Kruis, A.* 45, 439.
- Götte, H.**, Das Verhalten des Eisen(III)hydroxyds, untersucht nach der Emaniermethode. II. Mitteilung. Über den Einfluß geringer Mengen Kieselsäure. 45, 216.
- Goubeau, J.**, Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins. III. Das Raman-Spektrum des Hydrazins. 45, 237.
- Grafe, D., Clusius, K.** und *Kruis, A.*, Messung und statistische Berechnung des Gleichgewichts $D_2 + H_2S \rightleftharpoons H_2 + D_2S$. 48, 1.
- Günther, P.** und *Gebert, F.*, Vergleichende Versuche über den Azomethanzerfall bei Röntgenbestrahlung und im Licht. 44, 203.
- und *Holm, K.*, Nachtrag zu unserer Arbeit: „Die Struktur des festen Fluorwasserstoffes“. 44, 474.
 - — und *Strunz, H.*, Die Struktur des festen Fluorwasserstoffes. 48, 229.
 - und *Holzapfel, L.*, Die Röntgenempfindlichkeit von flüssigem Wasser und von Eis. 44, 374.

- Harms, H.**, Über die Energieverhältnisse der $OH-OH$ -Bindung. **43**, 257.
 — Über zwischenmolekulare Kräfte und Zähigkeit von Flüssigkeiten. **44**, 14.
 — Über hochverdünnte Flüssigkeitsgemische. **46**, 82.
 — siehe *Wolf, K. L.* **44**, 359.
- Hauffe, K.**, Die elektrische Leitfähigkeit der Uranoxyde. **48**, 124.
- Haul, R. und Schoon, Th.**, Zur Struktur des ferromagnetischen Eisen(III)-Oxyds $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **44**, 216.
 — siehe *Schoon, Th.* **44**, 109.
- Heller, G.** siehe *Wagner, C.* **46**, 242.
- Henrici, A.**, Deutungsversuch der Lichtabsorption ungesättigter Verbindungen im langwelligen Ultraviolet und Sichtbaren durch Elektronenwolkenschwingungen **47**, 93.
- Hertel, E. und Lebok, F.**, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften und der elektro-chemische Reduktionsmechanismus der chromophoren Gruppe Nitrosobenzol. (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. II.) **47**, 315.
 — und *Lührmann, H.*, Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Vinylen ($-CH=CH-$) und Divinylen ($-CH=CH-CH=CH-$). (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. I.) **44**, 261.
 — und *Schinzel, M.*, Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Azomethin ($-CH=N-$) und Azomethinvinylen ($-CH=CH-CH=N-$). (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. IV.) **48**, 289.
- Hess, K.** siehe *Sobue, H. und Kiessig, H.* **43**, 309.
- Holm, K.** siehe *Günther, P.* **44**, 474.
 — siehe *Günther, P. und Strunz, H.* **43**, 229.
- Holzapfel, L.** siehe *Günther, P.* **44**, 374.
- Hoyer, H.**, Ultrarotuntersuchungen über Wasserstoffbrücken. **45**, 389.
- Hückel, W. und Schneider, I.**, Dielektrische Polarisation und Assoziation von ali-cyclischen Alkoholen. **47**, 227.
- Hunsmann, W.** siehe *Eucken, A.* **44**, 163.
- Husemann, E.** siehe *Schulz, G. V. und Dinglinger, A.* **43**, 385; **45**, 105.
- IJterbeek, A. van und Vereycken, W.**, Messungen über die *van der Waalssche* Adsorption von Gasen (N_2 , Ar , CO , CH_4 , H_2O , D_2O usw.) an Glasplatten. **48**, 131.
- Jagitsch, R.**, Fehlbauerscheinungen fester Stoffe. untersucht an Manganoxyden nach der *Hahnschen Emaniermethode*. **44**, 209.
- Jannakopoulos, Th.** siehe *Karagunis, G.* **47**, 343.
- Jirgensons, B.** siehe *Schulz, G. V.* **46**, 105.
- Joos, G.** siehe *Bodenstein, M. und Bonhoeffer, K. F.* **47**, 288.
- Jost, W. und Widmann, A.**, Über die Diffusion von Wasserstoff und von Deuterium in Palladium. II. **45**, 285.
- Kahovec, L.**, Studien zum *Raman-Effekt*. Mitteilung 100: Borsäure—Ester. **43**, 109.
 — Studien zum *Raman-Effekt*. Mitteilung 106: Stickstoffkörper. XVI: Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminen (1. Mitteilung). **43**, 364.
 — und *Kohlrausch, K. W. F.*, Studien zum *Raman-Effekt*. Mitteilung 115: Rotationsisomerie VIII (Vinyl-, Acetyl- und Isopropenyl-, Allylderivate). **46**, 165.

- Kahovec, L.* und *Kohlrauch, K. W. F.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 120: Rotations-Isomerie X: Halogensubstituierte Butane. **48**, 7.
 — und *Wagner, J.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 117: Rotationsisomerie IX: Alkylpolyhaloide. **47**, 48.
 — — Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 125: Chlortrifluormethan. **48**, 188.
 — und *Waßmuth, H.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 122: Beiträge zur Frage der Assoziation des Formamids. **48**, 70.
 — siehe *Bradacs, K.* **48**, 63.
- Kaischew, R.*, Über die elementaren Anlagerungs- und Abtrennungsvorgänge an Kristalloberflächen und über die Gleichgewichtsbedingungen endlicher Kristalle. **48**, 82.
- Kallscheuer, O.* siehe *Dreisch, Th.* **45**, 19.
- Karagunis, G.* und *Jannakopoulos, Th.*, Dipolmomentmessungen an freien Radikalen. **47**, 343.
- Karweil, J.* siehe *Fresenius, W.* **44**, 1.
- Kempter, H.* und *Mecke, R.*, Spektroskopische Bestimmung von Assoziationsgleichgewichten. **46**, 229.
- Kiessig, H.*, Untersuchungen über die Gitterstruktur der natürlichen Cellulose. **43**, 79.
 — siehe *Sobue, H.* und *Hess, K.* **43**, 309.
- Klaproth, K.* siehe *Wolf, K. L.* **46**, 276.
- Klug, H.* und *Schumacher, H. J.*, Die photochemische Reaktion zwischen Brom und Chloral. **47**, 67.
- Kohlrausch, K. W. F.* und *Reitz, A. W.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 111: Gesättigte heterocyclische Verbindungen. **45**, 249.
 — und *Seka, R.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 105: Stickstoffkörper XV. Alkylierte Säureamide. **43**, 355.
 — und *Wagner, J.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 108: Der spektrale Übergang $XY_4 \rightarrow XZ_4$; Berichtigung. **45**, 93.
 — — Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 110: Stickstoffkörper XVII (Thioacetamid und Thioharnstoff). **45**, 229.
 — und *Wittek, H.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 118: Rotationsisomerie X: Dihalogenäthane. **47**, 55.
 — — Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 124: Cyclohexan und Oxalylchlorid. **48**, 177.
 — siehe *Kahovec, L.* **46**, 165; **48**, 7.
- Kordes, E.*, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. II. Mitteilung. **43**, 119.
 — Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. III. Mitteilung: Binäre und pseudobinäre Gläser ohne nennenswerte Packungseffekte. **43**, 173.
 — Ionenradien und periodisches System. **43**, 213.
 — Ionenradien und periodisches System. II. Mitteilung: Berechnung der Ionenradien mit Hilfe atomphysikalischer Größen. **48**, 91.
 — Die Ermittlung von Atomabständen aus der Lichtbrechung. I. Mitteilung. Über eine einfache Beziehung zwischen Ionenrefraktion, Ionenradius und Ordnungszahl der Elemente. **44**, 249.

- Kordes, E.*, Die Ermittlung von Atomabständen aus der Lichtbrechung. II. Mitteilung. **44**, 327.
- Kortüm, G.*, Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. II. Die Lichtabsorption aliphatischer Nitroverbindungen und Oxime. **43**, 271.
— Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. III. Die Lichtabsorption der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, ihrer Ester und Salze. **43**, 418.
— und *Finckh, B.*, Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. IV. Die Lichtabsorption einfacher Stickstoff-Sauerstoff-Säuren und ihrer Salze. **48**, 32.
- Krauß, W.* und *Schuleit, H.*, Über die katalytische Ammoniakoxydation bei kleinen Drucken an Platin und Legierungen des Platins mit Rhodium und Ruthenium. **45**, 1.
- Krome, H.* siehe *Eucken, A.* **45**, 175.
- Kruis, A.*, Die Umwandlungen von H_2Se — $HDSe$ — D_2Se -Mischkristallen. **48**, 321.
— und *Geffcken, W.*, Die Dispersion von Flüssigkeiten und Lösungen. Teil 2: Die Dispersion des Wassers im Sichtbaren und Ultravioletten. **45**, 439.
— siehe *Geffcken, W.* **45**, 411.
— siehe *Grafe, D.* und *Clusius, K.* **43**, 1.
- Küchler, L.* und *Pick, H.*, Eine Nachprüfung der Quantenausbeute der Hydrolyse von Monochloressigsäure. **45**, 116.
- Kuhn, W.*, *Dührkop, H.* und *Martin, H.*, Anisotropie der Lichtabsorption gelöster Moleküle im elektrischen Feld. **45**, 121.
- Launer, H. F.* siehe *Bodenstein, M.* **48**, 268.
- Lebok, F.* siehe *Hertel, E.* **47**, 315.
- Lee, S.* siehe *Sakurada, I.* **43**, 245.
- Lieseberg, C.*, Radioaktive Untersuchungen an Lösungen und Pulvern. **47**, 269.
- Linke, R.*, Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes von Äthylenbromid und Äthylenchlorid. **46**, 251.
— Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes von *o*-Chlorphenol und die Dipolmomente von *p*-Chlorphenol, *o*-Anisidin und der Phenylendiamine. **46**, 261.
— Über die Brechungsexponenten von PF_5 und OsO_4 und die Dielektrizitätskonstanten von OsO_4 , SF_6 , SeF_6 und TeF_6 . **48**, 193.
- Lührmann, H.* siehe *Hertel, E.* **44**, 261.
- Martin, H.* siehe *Kuhn, W.* und *Dührkop, H.* **45**, 121.
- Mecke, R.* siehe *Kempter, H.* **46**, 229.
— siehe *Rumpf, K.* **44**, 299.
- Merkel, K.* siehe *Wolf, K. L.* und *Merkel, K.* **46**, 287.
- Meyer, K. H.*, Über die Mischungsentropie von Systemen mit langkettigen Verbindungen und ihre statistische Erklärung. (Vorläufige Mitteilung.) **44**, 383.
— siehe *Boisonnas, Ch. G.* **44**, 392.
- Person, H.* siehe *Plötze, E.* **45**, 193.
- Pick, H.* siehe *Küchler, L.* **45**, 116.

Plötze, E. und *Person, H.*, Die Kristallorientierung in Faserzellulosen. **45**, 193.
Popp, L. siehe *Clusius, K.* **46**, 63.

Radinger, G. und *Wittek, H.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 113: Freie Drehbarkeit VI: *n*- und *i*-Propylderivate. **45**, 329.

Reinhold, H. und *Schmitt, K.*, Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmetallischen Legierungen. IV. Elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft des α -Schwefel-silbers. **44**, 75.

— — Über eine Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes. **44**, 98.

Reitz, A. W., Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 116: Die neue Kristallpulver-apparatur. **46**, 181.

— und *Wagner, J.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 104: Stickstoffkörper. XIV: Säureamide, Harnstoff, Guanidinhydrochlorid. **48**, 339.

— siehe *Kohlrausch, K. W. F.* **45**, 249.

Rötger, H., Berechnung der Relaxationskonstanten aus Dehnungsversuchen an Natron-Silikatgläsern nach Messungen von *Taylor* und *Dear*. **48**, 108.

Rüdorff, W., Kristallstruktur der Säureverbindungen des Graphits. **45**, 42.

Rumpf, K. und *Mecke, R.*, Über die Absorptionsspektren einiger Benzolderivate im nahen Ultraroten bei großen Schichtdicken. **44**, 299.

Sakurada, I. **43**, 245.

Sauter, E., Über makromolekulare Verbindungen. 216. Mitteilung: Zur Gitter-bestimmung des Kautschuks. **43**, 292.

— Über Beziehungen zwischen den Gittern der nativen und der Hydratcellulose. 217. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. **43**, 294.

Schäfer, K., Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins. I. Gruppentheoretische Berechnung. **43**, 409.

— Zur Theorie der Rotationsumwandlungen. **44**, 127.

— Die thermischen und calorischen Differenzeffekte des Ortho- und Parawasser-stoffes. (Zugleich Entgegnung auf eine Bemerkung von *Cohen* und *Urey* zu einer früheren Arbeit des Verfassers zum gleichen Thema.) **45**, 451.

— Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VII. Theorie der Schalldispersion bei Vorhandensein mehrerer Normalschwin-gungen. **46**, 212.

Scheffers, H., Über die Dampfdruckformel für hohe Temperaturen. **44**, 53.

Schinzel, M. siehe *Hertel, E.* **48**, 289.

Schmidt, H. siehe *Schmidt, O.* **44**, 185.

Schmidt, O., Beiträge zum Mechanismus der Anregungsvorgänge in der krebskranken und gesunden Zelle. (Vierte Mitteilung über Dichteverteilung und Energie-spektrum der *B*-Elektronen.) **44**, 194.

— Die Berechnung der diamagnetischen Anisotropie der Aromaten aus der vom Kastenmodell gelieferten Dichteverteilung der *B*-Elektronen. (Fünfte Mitteilung über die Dichteverteilung und das Energiespektrum der *B*-Elektronen.) **47**, 1.

— und *Schmidt, H.*, Weitere Untersuchungen zum Kastenmodell (Zylinderring, Kompression der *B*-Elektronen). (Dritte Mitteilung über Dichteverteilung und Energiespektrum der *B*-Elektronen.) **44**, 185.

- Schmitt, K.* siehe *Reinhold, H.* 44, 75, 98.
Schneider, I. siehe *Hückel, W.* 47, 227.
Schoon, Th. und *Haul, R.*, Bestimmung von Kristallitgrößen aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen. 44, 109.
 — siehe *Haul, R.* 44, 216.
Schröer, E., Über die Darstellung der Zähigkeiten von binären Gasgemischen durch die gaskinetische Mischungsformel. 43, 103.
Schuleit, H. siehe *Krauß, W.* 45, 1.
Schulz, G. V., Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. V. Der Einfluß verschiedener Reaktionsarten auf die Polymolekularität. 43, 25.
 — Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VIII. Verzweigungsreaktionen. 44, 227.
 — Erwiderung zu den Bemerkungen von *Boissonnas* und *K. H. Meyer* über die Arbeiten des Verfassers. 45, 110.
 — Die Trennung polymolekularer Gemische durch fraktionierte Fällung. (Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe. IX.) 46, 137.
 — Die Verteilungsfunktionen polymolekularer Stoffe und ihre Ermittlung durch Zerlegung in Fraktionen. (Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen. VIII.) 47, 155.
 — und *Dinglinger, A.*, Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VI. Die Verteilung der Molekulargewichte in Polymerisaten von Polystyrol. 43, 47.
 — — und *Husemann, E.* Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VII. Die thermische Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln. 43, 385.
 — — — Über die Primärreaktion der thermischen Polymerisation des Styrols. Eine Erwiderung zu der voranstehenden Bemerkung von *Breitenbach*. 45, 105.
 — und *Jirgensons, B.*, Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht. (Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe. VIII.) 46, 105.
Schulze, W. siehe *Fredenhagen, K.* 43, 439.
Schumacher, H.-J. siehe *Alexander, W. A.* 44, 57.
 — siehe *Klug, H.* 47, 67.
 — siehe *Stauff, J.* 48, 154.
Schwindt, H., Beiträge zur Messung des dielektrischen Verlustes und der Hochfrequenzleitfähigkeit. 7. Mitteilung. 44, 344.
 — siehe *Wulff, P.* 44, 351.
Seka, R. siehe *Kohlausch, K. W. F.* 43, 355.
Smekal, A., Über die Beziehungen zwischen Viscosität und Elastizität amorpher Stoffe. 44, 286.
 — Zur Mehrstufigkeit des Einfriervorganges der Silicatgläser. 48, 114.
Smits, A., Die Komplexität des Phosphorpanoxyds. III. Das Auftreten von zwei flüssigen Phasen. 46, 43.
Sobue, H., Kiessig, H. und Hess, K., Das System Cellulose—Natriumhydroxyd—Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur. 43, 309.
 — Zur Frage der Faserperiode von Natroncellulose I. 43, 329.
Stauff, J. und *Schumacher, H.-J.*, Die photochemische durch Brom sensibilisierte Oxydation von Chloral. 48, 154.
Steurer, E., Über den Einfluß des Lichtes auf Celluloselösungen. 47, 127.
Streck, E., Über die Zerstörung des Strontiumsulfids. 47, 220.

- Strunz, H.* siehe *Günther, P.* und *Holm, K.* 43, 229.
- Suess, H.*, Chemische Prozesse beim Einfang von Neutronen durch Brom. Das Verhalten von Äthylbromid beim Radioaktivieren in der Gasphase und die Reaktion der gebildeten aktiven Bromteilchen mit Acetylen. 45, 297.
- Das Verhalten von Bromwasserstoff bei Bromkernprozessen. 45, 312.
- Teltow, J.*, Die Absorptionsspektren des Permanganat-, Chromat-, Vanadat- und Manganations in Kristallen. 43, 198.
- Das linienhafte Absorptionsspektrum des Bichromations bei 20° K. 43, 375.
- Theile, H.*, Der thermische Zerfall des Äthans unter höherem Druck. 44, 41.
- Tramitz, E.* siehe *Fredenhagen, K.* 46, 313; 47, 291.
- Ueberreiter, K.*, Über das Einfrieren normaler Flüssigkeiten und Flüssigkeiten mit „fixierter“ Struktur wie Kautschuk und Kunsthärze. 45, 361.
- Die Ableitung des Begriffes „Flüssigkeit mit fixierter Struktur“ aus einer Be- trachtung über die Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion bei normalen und hochpolymeren Flüssigkeiten. 46, 157.
- Über Cellulose und ihre Derivate als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur. 48, 197.
- Urey, H. C.* siehe *Cohen, K.* 48, 432.
- Vereycken, W.* siehe *Itterbeek, A. van* 48, 131.
- Wagner, C.*, Über die unterrichtsmäßige Behandlung der Gesetzmäßigkeiten ideal verdünnter Lösungen. 46, 379.
- und *Heller, G.*, Die Wanderungsgeschwindigkeit von Protonen im elektrischen Feld in der α -Phase des Systems Palladium—Wasserstoff. 46, 242.
- Wagner, J.*, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 103: Stickstoffkörper. XIII: Carbaminsäureester. 43, 333.
- Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 107: Methylenlderivate. 45, 69.
- Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 114: Freie Drehbarkeit VII: Methylierte Methanderivate mit starrer Kette. 45, 341.
- Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 126: Kohlenoxysulfid und Cyanchlorid. 48, 309.
- Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 127: Stickstoffkörper XIX: Chinu- clidin. 48, 316.
- siehe *Bacher, W.* 43, 191.
- siehe *Ballaus, O.* 45, 165, 272.
- siehe *Kahovec, L.* 47, 48; 48, 188.
- siehe *Kohlrausch, K. W. F.* 45, 93, 229.
- siehe *Reitz, A. W.* 43, 339.
- Wang, Y. L.*, Über die Dipolmomente und innermolekulare Assoziation von mehr- wertigen Alkoholen. 45, 323.
- Waßmuth, H.* siehe *Kahovec, L.* 48, 70.
- Weigand, K.* siehe *Clusius, K.* 43, 78; 46, 1.
- Weygand, C.* und *Gabler, R.*, Über die Verzögerung von Umordnungen zwischen gewöhnlichen und kristallinen Flüssigkeiten sowie zwischen deren Typen unter- einander. 44, 69.

- Weygand, C.* und *Gabler, R.*, Über die einfachsten kristallin-flüssigen Substanzen. Ein Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten. **46**, 270.
— — Deutung der Klär- und Umwandlungspunkts-Regelmäßigkeiten in homologen Reihen von kristallin-flüssigen Substanzen. 2. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten. **48**, 148.
Widmann, A. siehe *Jost, W.* **45**, 285.
Wietig, E., Über Diffusion in Ionenkristallen. **45**, 374.
Wittek, H., Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 119: Tetrachloräthylen. **48**, 1.
— siehe *Kohlrausch, K. W. F.* **47**, 55; **48**, 177.
— siehe *Radinger, G.* **45**, 329.
Wolf, K. L., Über Radius, Wirkung und Beweglichkeit der polaren OH-Gruppe in Alkoholen. **43**, 20.
— *Dunken, H.* und *Merkel, K.*, Über Übermolekülbildung. **46**, 287.
— und *Harms, H.*, Über starke und schwache Dipolbildner. **44**, 359.
— und *Klaproth, K.*, Über den Stefanschen Satz. Ein Beitrag zur Morphologie der Flüssigkeiten. **46**, 276.
Wulff, P. und *Schwindt, H.*, Beiträge zur Messung des dielektrischen Verlustes und der Hochfrequenzleitfähigkeit. 8. Mitteilung. **44**, 351.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die **Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.